ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

28. BAND, HEFT 1

MIT 22 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1935 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Z. physik. Chem. (B)

Ausgegeben Februar 1935

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Günther Briegleb und *Wilhelm Lauppe*, Zur Frage der Affinitätsabsättigung des Sauerstoffs in Molekülverbindungen der Alkohole, Äther, Ketone und Aldehyde. I. Mitteilung. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 4. 1. 35.)

F. Simon und *R. C. Swain*, Untersuchungen über die spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 1. 35.)

N. A. Sörensen und *B. Trumpy*, Dispersion und Rotationsdispersion einfacher Zuckerderivate. (Eingegangen am 7. 1. 35.)

R. Suhrmann und *Csesch*, Über die elektrische Polarisation des an reinen Metalloberflächen adsorbierten Wasserstoffs und ihren Einfluß auf die Rekombination von Wasserstoffatomen. (Mit 12 Figuren im Text.) (Eingegangen am 29. 12. 34.)

O. Paulsen, Studien zum Ramaneffekt XL. Über die Ramanspektren von Cis-Trans-Isomeren. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 1. 35.)

Erika Cremer, Reaktionsverlauf der *o-p*-Wasserstoffumwandlung in festem Wasserstoff. (Eingegangen am 20. 1. 35.)

Reinhold und *Möhbing*, Bildungsgeschwindigkeit und elektrische Leitfähigkeit des β-Schwefelsilbers. Ein Beitrag zur Kenntnis des Umlaufvorganges. (Eingegangen am 20. 1. 35.)

Mischungswärme, Verdampfungswärme und Assoziation.

Von

K. L. Wolf, H. Pahlke und K. Wehage.

(Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der Univ. Kiel.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 12. 34.)

Es werden nach einer kurzen Beschreibung einer Apparatur zur Messung von Mischungswärmen von Flüssigkeiten die Ergebnisse der Messung von Mischungswärmen von aliphatischen Alkoholen mit Hexan und mit Benzol (über den ganzen Konzentrationsbereich) sowie für Benzol und Cyclohexan mit Hexan mitgeteilt. Des weiteren wird über Messungen von Verdampfungswärmen von Alkoholen und Ketonen berichtet. Die Mischungswärmen und Verdampfungswärmen werden im Hinblick auf die Assoziation der Alkohole im Zusammenhang mit Polarisationsmessungen diskutiert. Einflüsse des sterischen Baues und Zusammenhänge mit Problemen der freien Drehbarkeit werden aufgezeigt.

Mischbarkeit und Löslichkeit sind bestimmt durch Art und Grösse der zwischen den Molekülen der zu mischenden Substanzen tätigen zwischenmolekularen Kräfte, die in der Form von Dispersions-, Induktions- und Richtkräften zur Wirkung kommen. Da die Induktions- und Richtkräfte von der Grösse der permanenten molekularen Dipolmomente und von deren Lage innerhalb der Moleküle bestimmt werden, erstehen einer theoretischen Erfassung dieser Kräfte zum Zwecke einer Deutung der Mischbarkeiten und Löslichkeiten dann besondere Schwierigkeiten, wenn die Moleküle der zu lösenden Dipolsubstanzen unter dem Einfluss von Richtkräften zur Bildung von Doppel- oder Mehrfachmolekülen, d. h. zur Assoziation neigen. In diesen Fällen ist ein Verständnis der Erscheinungen nur dann möglich, wenn über Stärke und Art der Assoziation nähere Angaben gemacht werden können.

Nachdem vor kurzem K. L. Wolf und Mitarbeiter[1]) den Verlauf der Polarisations-Konzentrationskurven der zur Assoziation neigenden aliphatischen Alkohole in dipollosen Lösungsmitteln geklärt haben, erscheint eine Behandlung der Mischungswärmen, der Mischungs-

[1]) Wolf, K. L. und Herold, W., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 58. Fuchs, O. und Wolf, K. L., Handb. u. Jahrb. d. chem. Phys. 6, I B, 1935. Hennings, Chr., Diss., Kiel 1935.

lücken, der Viscosität und der Oberflächenspannung[1]) für Lösungen von Dipolsubstanzen in dipollosen Lösungsmitteln möglich. Von den Ergebnissen einer grösseren Untersuchungsreihe[1]) über die zwischen organischen Molekülen bestehenden VAN DER WAALSschen Kräfte sollen im folgenden, unter Einbeziehung neuer Messungen der Verdampfungswärmen, die Mischungswärmen der aliphatischen Alkohole mit Benzol und Hexan besprochen werden.

A. Mischungswärmen.

a) Apparatur.

Zur Messung der Mischungswärmen wurde nach längeren Vorversuchen ein Metallcalorimeter entwickelt, das sich durch Präzision und durch reiche Verwendungsmöglichkeiten auszeichnet. Die Konstruktion des Calorimeters ist aus Fig. 1 zu ersehen. In einem grossen

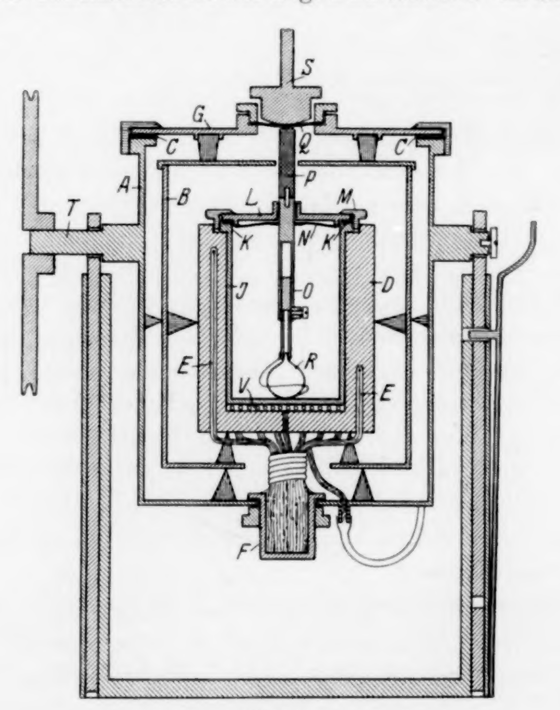


Fig. 1.

[1]) Über Mischungslücken und Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen wird demnächst gemeinsam mit FRAHM, über Viscosität und Oberflächenspannung gemeinsam mit RÖSSLER berichtet werden.

Thermostaten (in der Figur nicht gezeichnet) befindet sich — ganz unter Wasser — das eigentliche Calorimeter. Es besteht aus zwei mit einem Gummiring (C) wasserdicht verschlossenen Messingzylindern (A und B). In die Wand des als Calorimetersubstanz dienenden Aluminiumblockes D sind in einem Kranz von 20 Bohrlöchern (E) verschiedener Tiefe 20 Thermoelemente mit Paraffin eingegossen, so dass bei der Temperaturmessung über den ganzen Aluminiumblock gemittelt wird. Die „kalten" Lötstellen der Thermoelemente, die auf der Temperatur des Aussenbades gehalten werden, befinden sich in einer wasserdicht in den Boden von A eingesetzten Messingbuchse (F). In den Aluminiumblock ist das Reaktionsgefäss (J) eingepasst. Es wird durch Bleiring (K), Deckel (L) und Überfallmutter (M) dicht verschlossen. Dem Deckel aufgelötet ist eine Silbermembran (N) mit verstellbarem Stempel (O). Der Stempel wird nach oben durch ein Hartgummistück (P) verlängert, das bis unter die in den Deckel (G) eingesetzte Gummimembran Q reicht. Eine mit der zu lösenden Substanz gefüllte Glaskugel (R) wird durch einen entsprechend gebogenen dünnen Draht in der aus der Figur ersichtlichen Weise unter dem Stempel O festgehalten. Das Lösungsmittel befindet sich im Reaktionsgefäss J. Die Reaktion wird ausgelöst durch einen kurzen Schlag auf einen der Gummimembran Q aufgesetzten Stempel S (Zertrümmerung der Glaskugel). Vor und nach der Mischung wird das ganze Calorimeter mit Hilfe eines Exzenters im mässigen Tempo (um etwa 150°) um seine Achse (T) geschwenkt. V ist ein kleiner Heizkörper. Bei Vermeidung jeglicher Rührer und anderer wärmeleitender Verbindungen nach aussen wird gute Durchmischung[1]) und guter Wärmeausgleich erzielt. Die beiden zu mischenden Substanzen sind nach aussen (und vor Auslösung der Reaktion gegeneinander) völlig abgeschlossen, so dass Fehler durch Verdunsten nicht entstehen[2]).

b) Experimentelle Ergebnisse.

Die Mischungswärmen wurden für Methanol[3]), Äthanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol, *n*-Hexanol, *i*-Propanol und *t*-Butanol bei Zimmertemperatur bis zu sehr kleinen Konzentrationen über den ganzen

[1]) Anders als bei den meist üblichen Einlaufpipetten wird hier auch die zu lösende Substanz durchgeschüttelt. [2]) Genaue Beschreibung der Apparatur siehe in der Dissertation von H. Pahlke, Kiel 1935. [3]) Methanol ist erst bei höheren Temperaturen mit Hexan mischbar. Über das System Methanol—Hexan wird Frahm demnächst berichten.

Konzentrationsbereich bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind — bezogen auf je 1 Mol Alkohol; Konzentration in Molenbrüchen — wiedergegeben in Fig. 2a für Mischungen mit Hexan, in Fig. 2b

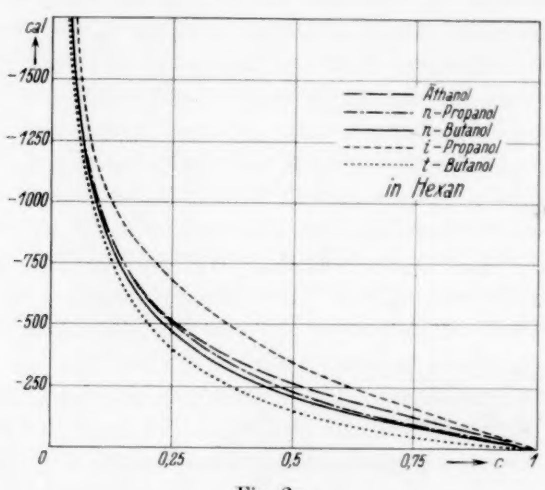


Fig. 2a.

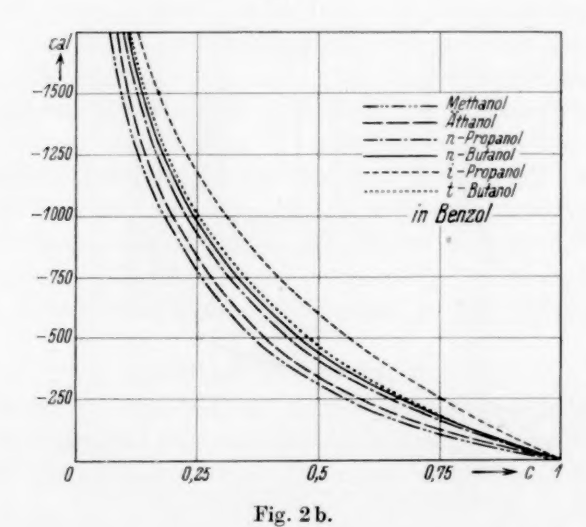
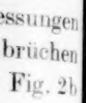


Fig. 2b.

für Mischungen mit Benzol. Die (durchweg negativen) Mischungswärmen steigen zu kleinen Konzentrationen dem Absolutwert nach stark an und nähern sich erst unterhalb 0·01 einem Endwert, wie



Äthonol in Hexan / Benzol (a); Hexanol in Hexan / Benzol (b)

Fig. 3.

n-Propanol in Hexan / Benzol (a); i-Propanol in Hexan / Benzol (b)

Fig. 4.

n-Butanol in Hexan / Benzol (a); t-Butanol in Hexan / Benzol (b)

Fig. 5.

Benzol in Cyclohexan, Cyclohexan in Hexan (a); Hexan in Benzol, Benzol in Hexan (b)

Fig. 6.

die Fig. 3 bis 5 zeigen, in denen die Abszissen logarithmisch aufgetragen sind[1]). Die auf unendlich kleine Alkoholkonzentration[2]) bezogenen Werte der Mischungswärmen (die Lösungswärmen) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die letzte Spalte dieser Tabelle enthält die Differenz der Lösungswärmen in Hexan und in Benzol.

Tabelle 1.

Alkohol	Lösungswärmen ${}_0Q_A$ der Alkohole bei 20° C in kcal/Mol Alkohol[3])		
	in Hexan	in Benzol	${}_0Q_{A,H} - Q_{A,B}$
Methanol	(− 5·9)	− 3·50	(2·4)
Äthanol	− 5·70	− 3·70	2·00
n-Propanol	− 5·65	− 3·85	1·80
n-Butanol	− 5·50	− 3·90	1·60
n-Hexanol	− 5·20	− 4·00	1·20
i-Propanol	− 5·90	− 4·20	1·70
t-Butanol[4])	− 5·00	− 3·75	1·25

Ausser den Mischungswärmen der Alkohole wurden die Mischungswärmen von Benzol mit Hexan und mit Cyclohexan und von Cyclohexan mit Hexan gemessen[5]). Die Ergebnisse, bezogen auf je 1 Mol Benzol bzw. Cyclohexan, sind in Fig. 6 dargestellt.

B. Verdampfungswärmen.

a) Apparatur.

Die Verdampfungswärmen wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsdrucke nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung in der einfachen Form

$$\ln p = -l/RT + \text{const}$$

berechnet[6]). Die Dampfdrucke wurden in dem Temperaturintervall

[1]) Auffallend ist die weitgehende Übereinstimmung der Mischungswärmen der normalen Alkohole in Hexan im ganzen Konzentrationsbereich. Immerhin sind die Messfehler übersteigende Unterschiede — vor allem bei mittleren Konzentrationen — festzustellen (siehe hierzu weiter unten), die v. Elbe (J. chem. Physics **1934**) nicht mehr nachweisen konnte. [2]) Die kleinsten Konzentrationen, bei denen noch Messungen ausgeführt wurden, liegen bei Molenbrüchen von etwa 0·001. [3]) Die Werte sind auf 1% genau. Der Wert 5·9 bei Methanol ist etwas weniger sicher. [4]) Bei *t*-Butanol, der bei der Messtemperatur fest ist, wurde die Schmelzwärme [1·62 kcal/Mol nach Tarks und Anderson, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 1508] jeweils in Abzug gebracht. [5]) Die Messungen der Fig. 6 sind ausgeführt von Frahm. [6]) Näheres über die Ausführung der Messungen und Berechnung der Verdampfungswärmen siehe Wehage, K., Diss., Kiel 1935.

von etwa -10° C bis zur Temperatur des Siedepunktes unter Normaldruck bestimmt. Für die Messungen unterhalb Zimmertemperatur fand eine statische, für Messungen bei den höheren Temperaturen eine dynamische Methode Verwendung.

α) Statische Methode.

Die mit dieser Methode gemessenen Drucke überdecken einen Bereich von 0·1 bis 100 mm *Hg*. Im Intervall von 0·1 bis 10 mm wurde ein schräg liegendes HUYGENS-Manometer (Kapillardurchmesser 1 mm, Länge der Kapillare 80 cm) benutzt, in dem bei Füllung der Kapillare mit Nonylsäure ein Übersetzungsverhältnis von 1:70 erreicht wurde (Genauigkeit bei 0·1 mm *Hg* 5 %, bei 0·5 mm 1 % und bei höheren Drucken entsprechend grösser; sämtliche Drucke wurden auf 0° C reduziert). Die Eichung des HUYGENS-Manometers erfolgte an einem parallel angeschlossenen Quecksilbermanometer durch Kathetometerablesung. Die Substanz befand sich in einem von einem DEWAR-Gefäss, das als Thermostat diente, umgebenen Kolben, der mit Normalschliffen an beide Manometer angeschlossen werden konnte und über einen mit *Hg* gedichteten Hahn mit einer Hochvakuumpumpe in Verbindung stand[1]). Die Temperaturen wurden auf 0·1° C genau bestimmt.

Die Messung der 10 mm überschreitenden Sättigungsdrucke wurde mit dem *Hg*-Manometer und Kathetometer vorgenommen (Fehler 0·2 bis 0·3 mm).

β) Dynamische Methode.

Die dynamischen Messungen wurden durch sukzessive Vakuumdestillation ausgeführt, wobei sich eine von Greiner und Friedrichs gelieferte Destillationsapparatur mit Normalschliffen und Fraktionieraufsatz als besonders geeignet erwies. Die erforderliche Druckkonstanz wurde durch Einbau eines Glasballons von 50 Liter Inhalt in die Vakuumleitung erzielt. Drucke bis zu 150 mm wurden an dem oben genannten, besonders sorgfältig gefüllten Manometer mit dem Kathetometer, höhere Drucke direkt an einem Quecksilbermanometer abgelesen, das gegen den Barometerstand korrigiert wurde. Die Temperaturen wurden wieder auf 0·1° C bestimmt.

---

[1]) Alle Massnahmen zur Entfernung letzter Luftspuren (Ausfrieren mit flüssiger Luft usw.) wurden selbstverständlich getroffen.

b) Ergebnisse.

Die graphische Auftragung von $\log p$ gegen $1/T$ ergab, dass die Verdampfungswärmen nicht über den gesamten Messbereich konstant sind. Die in Fig. 7 und 8 für die Alkohole und in Fig. 9 für

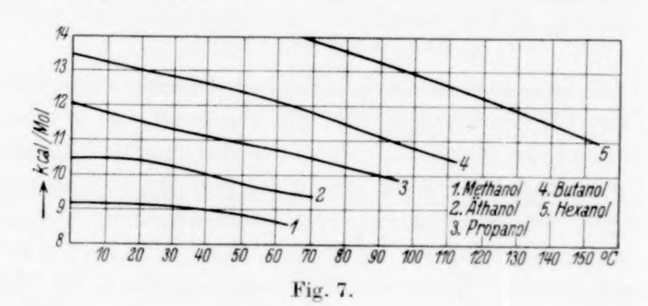
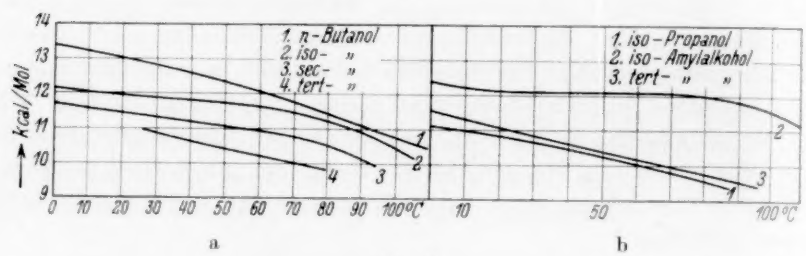


Fig. 7.



a b

Fig. 8.

verschiedene Ketone wiedergegebenen Verdampfungswärmen stellen demgemäss mittlere Verdampfungswärmen über kleinere Temperaturbereiche dar. Der Gang der Verdampfungswärmen mit der Tempera-

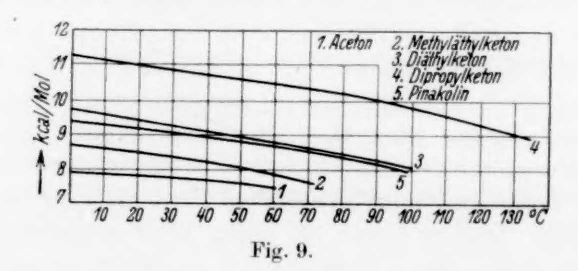


Fig. 9.

tur, auf den im Rahmen dieser Abhandlung nicht weiter eingegangen werden kann, ist aus den Figuren ersichtlich. Die Verdampfungswärmen der Alkohole bei 20° C sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. **Verdampfungswärmen l und innere Verdampfungswärmen l_i bei 20° C in kcal/Mol.**

Substanz	l	l_i	Substanz	l	l_i	Substanz	l	l_i
Methanol . . .	9·1	8·5	*s*-Propanol . . .	10·9	10·3	*t*-Butanol[2] .	11·1	10·5
Äthanol	10·3	9·7	*s*-Butanol	11·5	10·9	(*t*-Butanol . .	11·2	10·6)
n-Propanol . .	11·5	10·9	*i*-Butanol	12·0	11·4			
n-Butanol . .	13·0	12·4	*i*-Amylalkohol .	12·2	11·6			
n-Hexanol[1] .	15·5	14·9	*t*-Amylalkohol .	11·0	13·4			

C. Mischungswärmen, Verdampfungswärmen und Assoziation.

Die beim Mischen der Alkohole mit den dipollosen Lösungsmitteln auftretende Wärmetönung, die bezogen auf 1 Mol Alkohol als Mischungswärme Q_A und im Falle der unendlich verdünnten Lösung als Lösungswärme ${}_0Q_A$ bezeichnet werde, lässt sich aus drei Anteilen zusammensetzen: aus der Trennungsarbeit der Alkohole D_A, der Trennungsarbeit D_L des Hexans bzw. Benzols und der Wechselwirkungsenergie (Solvatationsenergie im engeren Sinne) $D_{A,L}$ zwischen Alkohol- und Hexan- bzw. Benzolmolekülen, so dass angesetzt werden kann

$$Q_A = D_A + D_L + D_{A,L}$$

bzw. für die Lösungswärme

$${}_0Q_A = {}_0D_A + {}_0D_L + {}_0D_{A,L}\ ^{3)}.$$

Das negative D_A überwiegt — nach Fig. 2a und b mit abnehmender Konzentration zunehmend — offenbar im ganzen Konzentrationsbereich. Dem entspricht das durchweg negative Vorzeichen der gemessenen Lösungswärmen, die, da vollständige Entassoziation erst bei grosser Verdünnung eintritt, erst bei sehr kleinen Konzentrationen ihren grössten Wert $|{}_0Q_A|$ erreichen. Im Extremfall eines dipollosen und nicht polarisierbaren Lösungsmittels würde $D_L = {}_0D_L = D_{A,L} = {}_0D_{A,L} = 0$

[1]) Der Wert ist unsicherer als die übrigen Angaben der Tabelle, da von 70° auf 20° C extrapoliert werden musste. [2]) Gemessen wurde bei 20° die Sublimationswärme zu 12·7 kcal/Mol. Aus diesem Wert folgt durch Abzug der Schmelzwärme der in der Tabelle für 20° angegebene Wert. Aus Fig. 8 wird durch Extrapolation auf 20° ein Wert von 11·2 kcal/Mol für die unterkühlte Flüssigkeit erhalten. [3]) Auf 1 Mol beziehen sich dabei nur die Grössen Q_A, ${}_0Q_A$ und ${}_0D_A$, während alle anderen Grössen Beträge angeben, die frei werden bzw. verbraucht werden bei der Lösung von 1 Mol Alkohol derart, dass etwa in die Grösse ${}_0D_{A,L}$ Solvatationszahlen eingehen. Dabei ist immer vorausgesetzt, dass in der unendlich verdünnten Lösung volle Entassoziation besteht. Frei werdende Energiebeträge sind bez. Q_A positiv, bez. l und l_i negativ gezählt.

sein, ${}_0Q_A$ wäre in diesem (physikalisch nicht realisierbaren) Fall $= {}_0D_A =$ der inneren Verdampfungswärme l_i der Alkohole. Die Verdampfungsarbeit der Alkohole lässt sich andererseits, da im flüssigen, unverdünnten Alkohol praktisch alle Moleküle ihre Dipole durch Bildung von Assoziationskomplexen gegenseitig absättigen, zerlegen in die gegen die Richtkräfte zu leistende Entassoziationsarbeit der *OH*-Gruppen (${}_0D_{OH}$) und in die gegen die Dispersionskräfte für die Trennung der Kohlenwasserstoffreste zu leistende Arbeit (${}_0D_{KW}$). Es gilt also — wenigstens annähernd —

$$-l_i = {}_0D_{OH} + {}_0D_{KW}.$$

Ganz grob gerechnet ergibt sich so z. B. für Butanol, da die Verdampfungsarbeit von Butan bei Zimmertemperatur auf etwa 4 bis 5 kcal/Mol geschätzt werden kann, für die Trennungsarbeit ${}_0D_{OH}$ der *OH*-Gruppen aus der zu 13 kcal bestimmten Verdampfungsarbeit von Butanol ein Wert von etwa 8 kcal/Mol gegenüber 5·5 kcal/Mol der gemessenen Lösungsarbeit. Ähnliche Werte ergeben sich für die übrigen Alkohole[1]).

Beim Lösen der Alkohole in Hexan werden die Kohlenwasserstoffreste wieder in Kohlenwasserstoff gelöst, so dass, wenn zunächst ${}_0D_{A,L} = 0$ gesetzt wird, ${}_0Q_A = {}_0D_{OH}$ sein sollte. Die zwischen 5·5 bis 6 kcal/Mol liegenden Lösungsarbeiten[2]) ${}_0Q_A$ sind aber kleiner als der oben auf etwa 8 kcal geschätzte Wert von ${}_0D_{OH}$. Die Abweichung ist offenbar im wesentlichen darauf zurückzuführen, dass die Hexanmoleküle des Lösungsmittels durch die in der unendlich verdünnten Lösung in der Form von Einfachmolekülen auftretenden Alkoholdipole polarisiert werden, so dass eine endliche — durch Induktionskräfte bedingte — Wechselwirkungsenergie (Solvatationsenergie) ${}_0D_{OH,H}$ frei wird, deren Betrag sich zu 1 bis 3 kcal/Mol ergibt, also die Grösse hat, die nach einer Überschlagsrechnung (Induktionseffekt) zu erwarten ist.

Wenn diese Überlegung zutrifft, so muss die Solvatationswirkung ${}_0D_{OH,B}$ der *OH*-Gruppen auf Benzol zufolge der starken Anisotropie der Polarisierbarkeit der Benzolmoleküle grösser sein als ${}_0D_{OH,H}$ und

[1]) Bei Hexanol findet man, da l_i bei 20° C experimentell bekannt ist (6·9 kcal/Mol), einen Wert von 7·9 kcal/Mol für ${}_0D_{OH}$. Der Wert von etwa 8 kcal/Mol stimmt hinreichend gut überein mit dem von DUNKEL (Z. physik. Chem. **138** (1928) 42) für die *OH*-Gruppe angegebenen Inkrement. Näher soll auf diese Inkremente später eingegangen werden. [2]) Über die Ausnahmestellung von *t*-Butanol siehe unten.

dem entsprechend die Differenz zwischen l_i und ${}_0D_A$, da die Lösungswärme von Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenwasserstoffresten in Benzol nach Fig. 6 nur klein ist, im Falle der Benzollösungen, wie die Tabelle 1 zeigt, grösser sein als im Falle der Hexanlösungen.

Die Differenz ${}_0Q_{A,H} - {}_0Q_{A,B}$ nimmt in der Reihe der homologen Alkohole (siehe Tabelle 1, letzte Spalte) mit zunehmender Länge und Verzweigung der Kohlenwasserstoffkette ab. Sterische Einflüsse kommen also in der Solvatation der Alkohole mit Benzol stärker zum Ausdruck als in der Assoziation der Alkoholmoleküle untereinander. Diesem Umstand ist es zuzuschreiben, dass die Folge der Mischungswärmen in der homologen Reihe sich in den Benzollösungen gegenüber den Hexanlösungen umkehrt (siehe Fig. 2a und b sowie Tabelle 1)[1]).

Die sterische Abschirmung kommt weiter im Gang $Q_{A,H}$-Werte in der homologen Reihe in bester Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Polarisationsmessungen[2]) zum Ausdruck: Die Lösungswärmen, die bei kleinen Konzentrationen für die homologen Alkohole von Äthanol bis Butanol fast gleich sind, unterscheiden sich bei grösseren Konzentrationen relativ stark voneinander (Differenzen von etwa 10% bei $c = 0{\cdot}5$). Daraus ist zu folgern, dass bei stärkerer Abschirmung des Alkohols weniger Dreifach- und Vierfachmoleküle vorliegen, während die Bindung zu Doppelmolekülen, die wegen der grösseren Bindefestigkeit den Hauptanteil in ${}_0Q_A$ ausmacht, durch Kettenverlängerung kaum beeinträchtigt wird[3]). Deutlich ist dieser Effekt beim Vergleich von Äthanol mit n-Hexanol (siehe Fig. 3).

Noch stärker treten die sterischen Einflüsse bei Ketten*verzweigung* in α-Stellung zur polaren Gruppe hervor: Die relativ kleinen Werte von $Q_{A,H}$ für t-Butanol lassen deutlich erkennen, dass die Entassoziationsarbeit für t-Butanol — wieder in Übereinstimmung mit dem Befund der Polarisationsmessungen — besonders klein ist[4]). In dem Werte von ${}_0Q_{A,H}$ tritt der sterische Einfluss auf ${}_0D_{OH}$ besonders stark zutage, während in ${}_0D_{A,B}$ bzw. in der Differenz ${}_0D_{A,H} - {}_0Q_{A,B}$

[1]) Besonders stark zeigt das der Vergleich von Hexanol mit Äthanol bei Konzentration $> 0{\cdot}25$. [2]) Siehe Fuchs, O. und Wolf, K. L., loc. cit. und ausführlicher Hennings, Chr., Diss., Kiel 1935, wo auch die Dichten der Lösungen mit einbezogen sind und über Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol berichtet wird. [3]) Das gleiche folgt aus einer Betrachtung der Dichten (siehe Hennings, Chr., loc. bit.). [4]) Die (Q_A, c)-Kurven für Hexanol und t-Butanol stimmen fast überein; es besteht in beiden Fällen etwa gleiche Abschirmung.

die starke Wirkung der Abschirmung der polaren Gruppe auf ${}_0D_{OH,B}$ zum Ausdruck kommt.

Wie stark der Einfluss der Kettenverzweigung in der Nähe der polaren Gruppe, die die zwischenmolekularen Kräfte überwiegend bestimmt, ist, zeigt auch die Grösse der Verdampfungswärmen von *t*-Butanol gegenüber Butanol und von Pinakolin in der Reihe der Ketone (siehe Fig. 7, 8 und 9)[1]).

Aus dem Gang der Mischungswärmen erhellt die starke entassoziierende Wirkung des anisotrop polarisierbaren Benzols gegenüber dem Hexan, die schon bei der Behandlung der Konzentrationsabhängigkeit der Polarisation dahingehend charakterisiert werden konnte[2]), dass Benzol sich als Lösungsmittel ähnlich verhält wie Hexan bei einer höheren Temperatur: der auf Entassoziation zurückzuführende Anstieg der Absolutwerte der Mischungswärmen setzt bei den Benzolmischungen relativ steil ein, steigt in der log *c*-Kurve fast linear bis zur „Sättigung", d. h. bis zur vollständigen Entassoziation und erreicht bei Konzentrationen, die etwa fünfmal grösser sind als die entsprechenden Konzentrationen der Hexanlösungen, den Endwert. Dem gegenüber zeigt der relativ flache Anstieg der (Q_A, log c)-Kurven in Hexan und der erst bei sehr kleinen Konzentrationen erreichte Endwert deutlich die schwache Wirkung des gesättigten Kohlenwasserstoffes bezüglich der Entassoziation der Dipolkomplexe[3]).

Die Berechnung der Mischungswärmen der Alkohole in Hexan und Benzol führt so in jeder Hinsicht zur Übereinstimmung mit den aus den Polarisationsmessungen bezüglich der Assoziation der Alkohole gezogenen Schlussfolgerungen. Aus den Ergebnissen der Polarisationsmessungen und der Messung der Mischungswärmen folgt greifbar, was früher[4]) bereits vermutet worden war: Bei Molekülen mit gegeneinander „frei drehbaren", in ihrer Drehbarkeit aber durch intramolekulare Dispersions- und Richteffekte behinderten polaren Gruppen, wie sie etwa im CH_2Cl-CH_2Cl oder im Orthonitrophenol[5]) vorliegen, werden bei

[1]) Über *i*-Propanol siehe PAHLKE, H., loc. cit. [2]) Siehe Anm. 2, S. 11. [3]) Eine früh einsetzende und sehr schnell verlaufende Assoziation besteht bei Mischungen dipolloser Substanzen, in denen Dipolrichtkräfte nicht mehr auftreten. Dem entspricht es, dass die (Q_A, log c)-Kurven in Fig. 6 noch schneller ansteigen als bei den Benzollösungen der Alkohole und noch früher den Endwert erreichen. Die Fig. 3 und 6 stellen somit drei typische Fälle dar. [4]) WOLF, K. L., MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik, Bd. IV, 3, S. 766. [5]) Über die Grösse

Messung der Dipolmomente in Benzol grössere Werte gefunden als bei Messung in Hexan[1]), weil Benzol die intramolekulare Assoziation (= Behinderung der freien Drehbarkeit) infolge seiner grösseren entassoziierenden Wirkung stärker aufhebt als Hexan — ganz entsprechend der geringeren Assoziationswirkung zwischen verschiedenen Molekülen in Benzol gegenüber Hexan als Lösungsmittel[2]). Infolge der stärkeren Solvatationswirkung des Benzols ist die intramolekulare Assoziation in Benzol- gegenüber Hexanlösung vermindert; die Dipolmomente, die in Benzol gemessen werden, entsprechen Momentwerten, die im Hexan erst bei höherer Temperatur gefunden werden. Über die weitere Verfolgung dieser Erscheinung an Hand von Messungen der Mischungs- und Lösungswärmen und der Viscosität von Lösungen geeigneter Substanzen in Benzol und Hexan wird später berichtet werden.

der Energiebeträge der intramolekularen Assoziation in solchen Fällen siehe Wolf, K. L. und Trieschmann, H. G., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 376 und Trieschmann, H. G., Diss., Kiel 1935. Durch Kombinieren von Messungen der Verbrennungswärmen, Sublimationswärmen und Lösungswärmen kann prinzipiell eine Zerlegung der intramolekularen Energien erzielt werden; diesbezügliche Messungen sind in Angriff genommen.

[1]) Vgl. hierzu die Polarisationsmessungen (Einfluss von Temperatur und Lösungsmittel) von Mizushima und Mitarbeitern, Physik. Z. **35** (1934) 905; Rau, M. A. G. und Navayenaswamy, B. N., Proc. Ind. Acad. **1** (1934) 14 und Stearn, A. E. und Smyth, C. P., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1667. Siehe ferner Fuchs, O. und Wolf, K. L., Handb. u. Jahrb. d. chem. Phys. Bd. 6, I, B, § 28. Leipzig 1935.

[2]) Siehe Hennings, Chr., loc. cit.

Bemerkungen zu der Arbeit von I. Sakurada: Die Grösse des Dipolmomentes der assoziierten Moleküle und die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Assoziation.

Von

Eduard Hertel und Eugen Dumont.

(Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 11. 34.)

Zu der von I. Sakurada angegebenen Methode zur Ermittlung der Dipolmomente assoziierter Moleküle wird kritisch Stellung genommen.

Vor kurzem gab I. Sakurada[1]) eine rechnerische Methode an, die gestatten soll, aus den gewöhnlichen dielekrischen Daten eines mit einem dipolfreien Partner gemischten Stoffs die Grösse des Dipolmoments der assoziierten Moleküle dieses Stoffs zu berechnen. Sakurada glaubt sogar, nach seiner Methode den Assoziationsgrad und die Grösse des Moments der Assoziationsprodukte ohne jegliche Voraussetzung über das assoziierte Molekül berechnen zu können. An einigen praktischen Beispielen versucht er, die Brauchbarkeit seiner Methode zu beweisen. Bei näherer Betrachtung zeigt sich jedoch, dass die Art seines Vorgehens nicht ausreicht, um zu zuverlässigen und eindeutigen Schlussfolgerungen zu gelangen.

Als einziges Kriterium für die Anwendbarkeit seiner Formeln zur Berechnung der Orientierungspolarisation der assoziierten Moleküle P_a

$$P_0 - {}^1/_2\, P_a = \left\{\frac{1}{K}\,(P_{0\infty} - {}^1/_2\, P_a)\right\}^{1/2} \left\{\frac{1}{n}\,(P_{0\infty} - P_0)\right\}^{1/2}, \tag{4}$$

$$P_0 - {}^1/_3\, P_a = \left\{\frac{1}{K}\,(P_{0\infty} - {}^1/_3\, P_a)\right\}^{1/3} \left\{\frac{1}{n^2}\,(P_{0\infty} - P_0)\right\}^{1/3}, \tag{6}$$

von denen die erstere (4) beim Vorliegen von Zweierkomplexen, letztere (6) für Dreierkomplexbildung Gültigkeit beansprucht, steht Sakurada die Linearität des funktionellen Zusammenhangs zwischen P_0 und

$$\left\{\frac{1}{n}\,(P_{0\infty} - P_0)\right\}^{1/2} = x \quad \text{bzw.} \quad \left\{\frac{1}{n^2}\,(P_{0\infty} - P_0)\right\}^{1/3} = y$$

---

[1]) Sakurada, I., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 437.

zur Verfügung. Eine kritische Nachprüfung der Ergebnisse SAKURADAS zeigt nun, dass z. B. für Chlorbenzol und Chloroform die experimentell gefundenen Werte für P_0 innerhalb derselben Schwankungsgrenzen auf einer geraden Linie liegen, wenn man sie in Abhängigkeit von x oder in Abhängigkeit von y darstellt. Aus den Diagrammen lässt sich also zunächst einmal nicht ermitteln, ob Zweierassoziation oder Dreierassoziation im speziellen Fall vorliegt. Das müsste aber zunächst entschieden werden können, da die Werte für P_a, aus denen Dipolmoment der assoziierten Moleküle und Assoziationsgrad berechnet werden müssen, davon abhängen, ob sie aus Formel (4) oder Formel (6) errechnet werden. Unseres Erachtens hätte SAKURADA sich nicht damit zufrieden geben dürfen, dass bei Annahme einer Zweierkomplexbildung von Chlorbenzol in Benzol die Kurve für P_0 als Funktion von x nahezu eine gerade Linie ergibt, sondern er hätte zunächst prüfen müssen, ob die Ausdrücke

$$\left\{\frac{1}{n^q-1}(P_{0x}-P_0)\right\}^{1/q},$$

die für $q=2, 3, 4 \ldots$, der Bildung von Zweier-, Dreier-, Vierer- usw. Komplexen entsprechen, nur für $q=2$ linear von P_0 abhängig sind, nicht aber für $q=3$, 4 usw. Wenn sich aber — wie das tatsächlich in vielen Fällen zutrifft — P_0 innerhalb der Messfehlergrenzen ebensogut als lineare Funktion von x als auch von y darstellen lässt, so kann man über die Art der Dipolassoziation überhaupt nichts aussagen, denn dann ist auch möglich, dass sich nebeneinander unassoziierte Moleküle, Zweierkomplexe, Dreierkomplexe usw. bilden, was uns in vielen Fällen zumal bei höheren Konzentrationen ebenso wahrscheinlich erscheint wie die Bildung von Zweierkomplexen unter Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes. Aber selbst wenn nur eine der Formeln, die unter Annahme der Bildung nur einer Komplexart und unter Annahme der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes abgeleitet worden sind, mit den experimentellen Daten in Einklang zu bringen ist, so hat man doch nicht die Möglichkeit ausgeschlossen, dass sich mehrere Komplexarten nebeneinander in dem System befinden. Für diesen Fall gibt SAKURADA kein Kriterium an. Ausserdem erscheint uns fraglich, ob das Massenwirkungsgesetz über den ganzen Konzentrationsbereich von 0 bis 100% ohne weiteres als streng gültig angenommen werden darf, ganz abgesehen vom Auftreten induzierter Dipolmomente und vom Verhalten verdünnter Lösungen, die von SAKURADA überhaupt nicht behandelt werden.

Zur Veranschaulichung des Gesagten seien einige von SAKURADA behandelte Beispiele kurz besprochen. Stellt man auf Grund der in Tabelle 3 von SAKURADA mitgeteilten experimentellen Werte x nach Gleichung 5, y nach Gleichung 6 und z nach der für Viererkomplexbildung abgeleiteten Gleichung als Funktionen von P_0 dar, so ergeben sich in allen drei Fällen innerhalb der Messfehlergrenzen lineare Beziehungen, wie Fig. 1 zeigt. Die Ergebnisse der Rechnungen am System Schwefel-

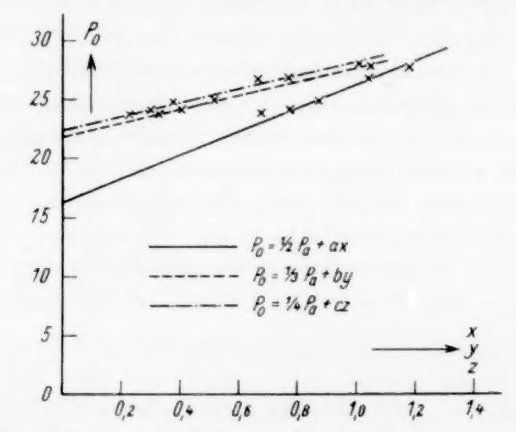


Fig. 1. Die Abhängigkeit der Polarisation P_0 von x bzw. y bzw z für das System Benzol—Chloroform.

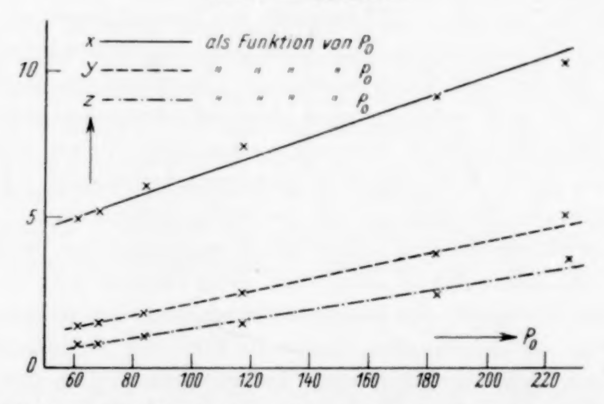


Fig. 2. Die Abhängigkeit der Ausdrücke x, y und z von P_0 für das System Schwefelkohlenstoff—Nitrobenzol.

kohlenstoff—Nitrobenzol (Tabelle 4) zeigt Fig. 2. Auch hier ist klar ersichtlich, dass eine zuverlässige Entscheidung für eine der Kurven nicht getroffen werden kann. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den anderen von SAKURADA angeführten Beispielen sowie bei Systemen, die wir im Bonner Laboratorium gemessen und nach der Methode von SAKURADA zu behandeln versucht haben.

Die Dipolmomente von Chlormonoxyd und Chlordioxyd.

Von

Dieter Sundhoff und Hans-Joachim Schumacher.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 12. 34.)

Mit der Überlagerungsmethode wurden die Dielektrizitätskonstanten verdünnter Lösungen der Chloroxyde in Tetrachlorkohlenstoff bei verschiedenen Konzentrationen zwischen -20° und $+25^\circ$ C mit einer Genauigkeit von $\pm {}^1/_{100}\%$ gemessen. Aus den Dielektrizitätskonstanten und den bei denselben Konzentrationen und Temperaturen auf ${}^1/_{100}\%$ genau gemessenen Dichten wurden nach der Methode von HEDESTRAND die Molekularpolarisationen für unendliche Verdünnung bei verschiedenen Temperaturen berechnet und aus dem Temperaturverlauf der Molekularpolarisationen die Dipolmomente bestimmt. Sie ergaben sich zu $\mu_{ClO_2} = (1\cdot69 \pm 0\cdot09)\cdot 10^{-18}$ e.s.E. $\mu_{Cl_2O} = (0\cdot78 \pm 0\cdot08)\cdot 10^{-18}$ e.s.E. In bester Übereinstimmung mit chemischen und spektroskopischen Daten folgt hieraus, dass die Oxyde gewinkelt sind.

I. Einleitung.

Die Chloroxyde sind in den letzten Jahren hinsichtlich ihres thermischen[1]) und photochemischen[2]) Verhaltens der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Auf Grund dieser Untersuchungen konnte für das Chlordioxyd eine gewinkelte Struktur als wahrscheinlich angenommen werden, während für das Chlormonoxyd folgt, dass es nicht spitzwinklig ist, vielmehr gestreckt oder auch stumpfwinklig sein kann.

Die Bestimmung der Dipolmomente sollte nun einen weiteren Anhaltspunkt dafür liefern, welche Struktur diesen Oxyden zukommt. Es lagen zwar auch Messungen der Ultraviolettabsorption von Chlor-

[1]) HINSHELWOOD, C. N. und PRICHARD, C. R., J. chem. Soc. London **123** (1923) 2730. HINSHELWOOD, C. N. und HUGHES, J., J. chem. Soc. London **125** (1924) 1841. SCHUMACHER, H. J. und STIEGER, G., Z. physik. Chem. (B) **7** (1930) 363. BEAVER, J. J. und STIEGER, G., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 93. [2]) BODENSTEIN, M. und KISTIAKOWSKY, G., Z. physik. Chem. **116** (1925) 371. FINKELNBURG, W., SCHUMACHER, H.-J. und STIEGER, G., Z. physik. Chem. (B) **15** (1931) 127. FINKELNBURG, W. und SCHUHMACHER, H.-J., Z. physik. Chem., BODENSTEIN-Festband (1931) 104. SCHUMACHER, H.-J. und TOWNEND, C. V., Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 375. SPINKS, J. W. T. und PORTER, J. M., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 264.

dioxyd[1]) und Chlormonoxyd[2]) vor, doch zeigt nur das Chlordioxydspektrum Feinstruktur, die aber noch nicht analysiert werden konnte.

In der vorliegenden Arbeit werden nun die Messungen der Dipolmomente beschrieben[3]).

II. Messmethode und Apparatur.

1. Messung der Dielektrizitätskonstante.

Die Bestimmung der Dipolmomente erfolgte durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation. Da die zu untersuchenden Gase einen relativ hohen Siedepunkt haben (Sdp.$_{760}$ für $ClO_2 = 11°$ C, Sdp.$_{760}$ für $Cl_2O = 3·8°$ C) und bereits wenig über Zimmertemperatur sich recht merklich zersetzen, wäre der Temperaturbereich, in dem man die Molekularpolarisation im Gaszustand bestimmen könnte, sehr klein. Aus diesem Grunde wurden die Gase in verdünnter Lösung untersucht, wobei der Temperaturbereich nach unten nur durch den Schmelzpunkt des Lösungsmittels begrenzt ist. Nach der DEBYEschen Theorie[4]) gilt für die Molekularpolarisation eines Stoffes im Gaszustand oder für den gelösten Stoff in einer verdünnten Lösung

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right) = (P_{\text{el.}} + P_{\text{at.}}) + P_{\text{or.}} \qquad (1)$$

Es bedeuten P die Molekularpolarisation, ε die Dielektrizitätskonstante (DK), M das Molekulargewicht, d die Dichte, N die LOSCHMIDTsche Zahl, α die Polarisierbarkeit des Moleküls und μ das Dipolmoment. Da α weitgehend temperaturunabhängig ist, lässt sich die Gleichung auch schreiben in der Form

$$P = A + B/T,$$

worin A die Molekularrefraktion + Atompolarisation und B/T die Orientierungspolarisation bedeuten. Trägt man P gegen $1/T$ auf, so kann man aus der Neigung der Geraden das Moment

$$\mu = 0·01273 \cdot 10^{-18} \sqrt{B}$$

berechnen.

---

[1]) FINKELNBURG, W. und SCHUMACHER, H.-J., BODENSTEIN-Festband (1931) 104. UREY, H. C. und JOHNSTON, H., Physic. Rev. **38** (1931) 2131. [2]) FINKELNBURG, W., SCHUMACHER, H.-J. und STIEGER, G., Z. physik. Chem. (B) **15** (1931) 127. GOODEVE, C. F. und WALLACE, J. I., Trans. Faraday Soc. **26** (1930) 254. [3]) Während der Durchführung dieser Arbeit erschienen Veröffentlichungen von C. R. BAILEY und A. B. D. CASSIE, die das Ultrarotspektrum der beiden Oxyde behandeln, worauf am Schluss noch eingegangen wird. [4]) DEBYE, P., Polare Molekeln.

Bei Anwendung von Gleichung (1) auf verdünnte Lösungen der Gase in einem dipolfreien Lösungsmittel ist noch zu berücksichtigen, dass die Molekularpolarisation eine additive Grösse ist. Für die Polarisation der Lösung gilt also

$$P_{12} = \frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} \cdot \frac{f_1 M_1 + f_2 M_2}{d_{12}} = f_1 P_1 + f_2 P_2 \tag{2}$$

und

$$P_2 = (P_{12} - f_1 P_1)/f_2, \tag{3}$$

wobei

$$P_1 = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_1}{d_1} \tag{3a}$$

ist. f bedeutet den Molenbruch. Der Index 1 bezieht sich auf das dipolfreie Lösungsmittel, der Index 2 auf den gelösten Stoff und der Index 12 auf die Lösung.

Wie weit sich das Dipolmoment eines Stoffes in verdünnter Lösung von dem des reinen Gases unterscheidet, ist von verschiedenen Autoren untersucht worden[1]. Da auf die beiderlei Weise gefundenen Dipolmomente meist nur wenig voneinander verschieden sind, kann man im allgemeinen aus der Messung in verdünnter Lösung unmittelbar auf den Gaszustand schliessen. Zur Berechnung der Molekularpolarisation P_2 des gelösten Stoffes aus den gemessenen Werten für die DK und die Dichte gibt es verschiedene Möglichkeiten, unter denen das Verfahren von G. HEDESTRAND[2] die sichersten Resultate zu ergeben scheint. Einzelheiten hierüber siehe S. 26.

Als dipolfreies Lösungsmittel wurde Tetrachlorkohlenstoff verwandt, weil die anderen meist benutzten Lösungsmittel, wie Hexan und Benzol, von den Chloroxyden angegriffen werden. Wegen des relativ hohen Schmelzpunktes von Tetrachlorkohlenstoff (Smp. = −22·95° C) konnte nur innerhalb des geringen Temperaturbereiches von etwa −20° bis +20° C gemessen werden.

Wie unten gezeigt wird, musste die DK der Lösung auf $^1/_{100}$% genau gemessen werden, um das Dipolmoment mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten berechnen zu können.

Als Methode zur DK-Messung kam wegen der zu erreichenden Genauigkeit nur die Überlagerungsmethode in Betracht[3]. Das Prinzip der Messung besteht darin, dass zwei hochfrequente Schwingungskreise I und II (Fig. 1) in einem mit ihnen lose gekoppelten aperiodi-

---

[1]) MÜLLER, H., Physik. Z. **33** (1932) 732. [2]) HEDESTRAND, G., Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 428. [3]) PUNGS, L. und PREUNER, G., Physik. Z. **20** (1919) 543. BRETSCHER, E., Helv. phys. Acta **2** (1929) 257. MÜLLER, H. und SACK, H., Physik. Z. **31** (1930) 821.

schen Kreis eine Schwebung ν erzeugen. Die Schwebung wird gleichgerichtet, verstärkt und mit der Frequenz a^1 einer Stimmgabel subjektiv verglichen. Solange ν von a^1 verschieden ist, tritt eine akustische Schwebung auf, die durch Änderung der Messkondensatoren K_1 und K_2 zum Verschwinden gebracht wird. In den Versuchskondensator (VK) wird die zu untersuchende Lösung gefüllt. Die dabei auftretende Kapazitätsänderung von VK wird durch Variation von K_1 und K_2 kompensiert, bis ν wieder gleich der Stimmgabelfrequenz geworden ist.

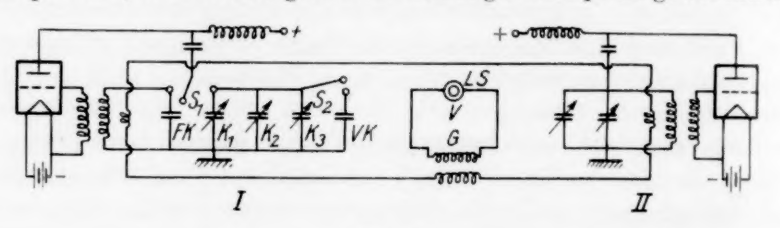


Fig. 1.

Vor der Untersuchung der eigentlichen Lösung musste die DK des Lösungsmittels selbst bestimmt werden; dabei ist der Kapazitätsunterschied zwischen dem leeren und dem mit Lösungsmittel gefüllten VK sehr viel grösser (etwa 100mal) als der zwischen dem mit Lösungsmittel und dem mit der Lösung gefüllten. Nach den Angaben von E. Bretscher[1]) wurden deshalb zwei Messkondensatoren verwendet, von denen K_1 zur Kompensation der Kapazitätsänderung von Luft auf Lösungsmittel, K_2 von Lösungsmittel auf Lösung dient.

Um die durch Temperaturschwankungen bedingte Inkonstanz der Sender zu vermeiden[2]), wurde die Zimmertemperatur durch elektrische Heizung mit Ventilator und Thermoregulator auf $\pm {}^1/_{10}{}^\circ$ konstant gehalten. Nachdem die Sender 1 bis 2 Stunden in Betrieb waren, betrug die Frequenzänderung der Schwebung im Verlaufe von 6 Stunden nur noch 3 bis 4 Hertz. Als Senderöhren wurden Telefunken RE 134 benutzt, die möglichst gering belastet wurden. Als Anodenbatterien dienten Bleiakkumulatoren. Als Gleichrichter G wurde eine als Audion geschaltete Röhre RE 084, als Verstärker V ein zweistufiger Niederfrequenz-Widerstandsverstärker benutzt. Der ganze Apparat war in einem grossen, vollständig geschlossenen und

[1]) Bretscher, E., Helv. phys. Acta **2** (1929) 257. [2]) Graffunder, W. und Weber, R., Ann. Physik (5) **9** (1931) 887. Bretscher, E., Physik. Z. **32** (1931) 765. Snoek, J. L., Physik. Z. **35** (1934) 198.

geerdeten Aluminiumkasten, der als elektrische Abschirmung diente, eingebaut. Die Frequenz der Sender betrug 558 kHz.

K_1 und K_2 waren Präzisionsmesskondensatoren von der Firma Selinger-Berlin. K_2 hatte eine veränderliche Kapazität von 22 $\mu\mu$F und konnte auf $\pm 0{\cdot}0066$ $\mu\mu$F abgelesen werden. Die Eichung der Messkondensatoren musste bei derselben Frequenz vorgenommen werden, um den Einfluss einer etwaigen Frequenzabhängigkeit der Kapazität auszuschalten. Da es sich nur um relative Messungen handelte, wurde K_2 mit Hilfe eines kleinen Festkondensators mit einer Kapazität von etwa 0·4 $\mu\mu$F, der an Stelle von VK eingeschaltet war, in willkürlichen Einheiten stufenweise geeicht. Mit diesem Kondensator K_2 wurde der grosse Messkondensator K_1 geeicht, dessen veränderliche Kapazität 500 $\mu\mu$F betrug. Um die Konstanz der Sender zu prüfen, konnte an Stelle der variablen Messkondensatoren ein Präzisionsluftkondensator *FK* mit einer Festkapazität von 630 $\mu\mu$F in den Schwingungskreis des Senders I eingeschaltet werden. K_3 war ein veränderlicher, kleiner Zylinderkondensator, der dazu diente, einen gewünschten Bereich auf K_1 und K_2 einzustellen. Die Kondensatoren im Schwingungskreis II waren ein grosser Präzisionsdrehkondensator und ein kleiner Zylinderkondensator, der zur Feineinstellung diente. Die beiden Schalter S_1 und S_2 waren einfache Drehschalter, durch deren Betätigung die Frequenz sich nicht verändern durfte. Jeder der Kondensatoren war für sich abgeschirmt und wurde zusammen mit den Schaltern von aussen betätigt.

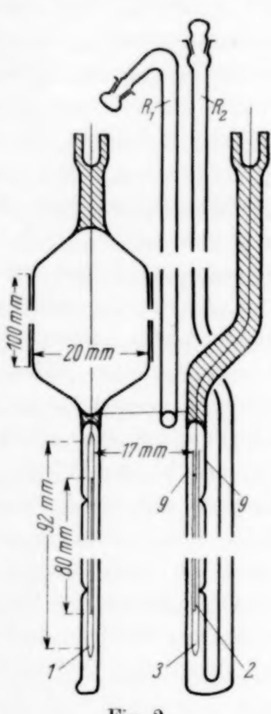


Fig. 2.

Der VK, der mit einigen Abänderungen einem Kondensator von C. P. Smyth und S. O. Morgan[1]) nachgebildet war, musste folgende Bedingungen erfüllen (Fig. 2).

1. Aus apparativen Gründen war es wünschenswert, die Kapazität nicht kleiner als 100 $\mu\mu$F zu wählen.

[1]) Smyth, C. P. und Morgan, S. O., J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1547.

2. Bei Temperaturänderungen darf die Kapazität keine „Hysterese“ zeigen, d. h. bei Zurückgehen auf die Ausgangstemperatur muss auch die Kapazität ihren alten Wert wieder annehmen.

3. Durch eine passende Form des Kondensators muss man erreichen, dass seine Kapazität unabhängig vom Niveau der zu untersuchenden Flüssigkeit ist.

4. Kondensator- und Zuführungskapazität müssen sorgfältig gegen elektrische Störungen abgeschirmt werden.

Der Kondensator bestand aus drei konzentrischen Zylindern 1, 2, 3, die der aggressiven Chloroxyde wegen aus einer 10%igen Platin-Iridium-Legierung bestanden. Da VK auch gegen mechanische Erschütterungen unempfindlich sein musste, wurde an Stelle von reinem Platin die viel härtere *Pt—Ir*-Legierung verwendet. Der mittlere Zylinder 2 bildete die nicht geerdete Elektrode, er war kürzer als die Zylinder 1 und 3 gemacht, um durch beide nach aussen gut abgeschirmt zu werden. Der mittlere Zylinder 2 war oben und unten an je vier Stellen durch kleine Glasstäbchen an dem inneren Zylinder 3 angeschmolzen und auf diese Weise fixiert. Der äussere Zylinder 1 war an dem inneren Zylinder 3 oben und unten an je drei Stellen durch 1 mm starken *Pt—Ir*-Draht angeschweisst. Äusserer und innerer Zylinder bildeten die geerdete Elektrode. Der Abstand der Zylinder betrug 0·5 mm und die Wandstärke 0·2 mm. Der ganze Kondensator befand sich in einem doppelwandigen Duranglasgefäss *G*. Um mit kleinen Flüssigkeitsmengen auszukommen, war das äussere Glasrohr nur wenig weiter als der äussere Platinzylinder, der durch kleine Einbuchtungen an verschiedenen Stellen des Glasrohres fixiert war. Die Zuführungen zu den Platinzylindern bestanden innerhalb des Glasgefässes aus Platindrähten, die dicht unter den Durchschmelzstellen an Wolframdrähten angeschweisst waren. Die Zuführung zu den geerdeten Zylindern wurde in eine Duranglaskapillare eingeschmolzen, während die andere Zuführung in einem 20 mm weiten Rohr, das bis zum Spiegel der Thermostatenflüssigkeit reichte, nach oben geführt war. Sie war durch einen Kupfermantel abgeschirmt, wodurch die oben erwähnte Bedingung 4 verwirklicht wurde. Am oberen und unteren Ende des Kondensators waren zwei dünne Glasrohre R_1 und R_2 angeschmolzen, die zum Füllen und Entleeren dienten. Die schmale Form des Kondensators, dessen Volumen etwa 20 cm³ betrug, ermöglichte einen schnellen Temperaturausgleich. Seine veränderliche Kapazität betrug 175 $\mu\mu$F, die der Zuleitungen 4·9 $\mu\mu$F.

Zur Berechnung der DK der Lösung war die Kenntnis des Temperaturkoeffizienten des VK erforderlich, der ungefähr 0·03 $\mu\mu$F für 10° betrug. Der Zusammenhang zwischen der Kapazität von VK und der DK der Lösung war in dem gegebenen Messbereich ($\varepsilon = 2·31$ bis 2·23) ein linearer, zumal sich nur wenig Glas zwischen den Belegungen des Kondensators befand. Dies wurde auch experimentell festgestellt (siehe unten). Der sorgfältig gereinigte Kondensator wurde nach jeder Messung vermittels eines trockenen, staubfreien Luftstromes nach dem Entleeren von der noch darin befindlichen Lösung befreit. VK war in einem Thermostaten fest eingebaut, der sich neben dem Sender befand. Die Zuführungen von diesem zum VK befanden sich vor Störungen geschützt in geerdeten 60 mm weiten Aluminiumrohren.

Um die gewünschte Messgenauigkeit zu erzielen, musste der Thermostat eine beliebige Temperatur zwischen $-20°$ und $+30°$ C bis zu $^1/_2$ Stunde auf $\pm 0·02°$ innehalten. Die Abkühlung des Bades auf tiefe Temperatur erfolgte mit flüssiger Luft, die aus einer Vorratsflasche in ein im Thermostat befindliches Kupfergefäss gedrückt wurde, in dem sie verdampfte und aus dem sie durch ein vom Alkoholbad umspültes Rohr in die Atmosphäre entwich. Um nach erfolgter Abkühlung die Temperatur des Bades konstant zu halten, wurde ein mit flüssiger Luft gekühlter Stickstoffstrom durch das erwähnte Kupfergefäss geleitet, dessen Geschwindigkeit fein reguliert wurde. Als Thermostatenflüssigkeit diente Alkohol, der sich in einem Dewar-Gefäss (12 cm Durchmesser, 30 cm hoch) befand und kräftig gerührt wurde. Zur Temperaturerhöhung im Thermostaten wurde wegen seiner geringen Wärmekapazität ein Tauchsieder benutzt. Bei Messungen oberhalb der Zimmertemperatur konnte der Heizstrom desselben fein geregelt werden.

Die Temperatur wurde mit einem *Pt*-Widerstandsthermometer in der Wheatstoneschen Brücke gemessen, das mit einem von der PTR geeichten Quecksilberthermometer verglichen worden war.

2. Dichtebestimmung.

Die Dichten wurden mit einem Dilatometer aus Quarzglas bestimmt, das einen Inhalt von etwa 30 cm³ hatte (Fig. 3). Zunächst wurde der Kolben *A* mit den beiden Aufsätzen *B* und *C* bei Zimmertemperatur mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt, und das Dilatometer in dem Thermostaten auf die tiefste Messtemperatur abgekühlt.

Dann wurden die Aufsätze *B* und *C* durch den Kugelaufsatz *D* und den Kapillaraufsatz *E* ersetzt, und die Temperatur so eingestellt, dass das Niveau der Lösung zwischen zwei Kugeln des Aufsatzes *D* zu stehen kam. Die Kapillaren der Aufsätze waren mit aufgebrannter Millimeterteilung versehen und hatten einen Durchmesser von 0,5 bis 1 mm. Die Volumina des Kolbens *A* und der einzelnen Kugeln und der Kapillaren wurden durch Auswägen mit ausgekochtem, destilliertem Wasser bestimmt. Die Höhe der Flüssigkeit in den Kapillaren wurde durch einen Sichtstreifen des Dewars beobachtet. Da Tetrachlorkohlenstoff gebräuchliches Hahnfett löst, wurde zur Dichtung der Schliffe ein Fett benutzt, das durch Kochen von Stärke mit Glycerin und Eindampfen im Vakuum gewonnen wurde.

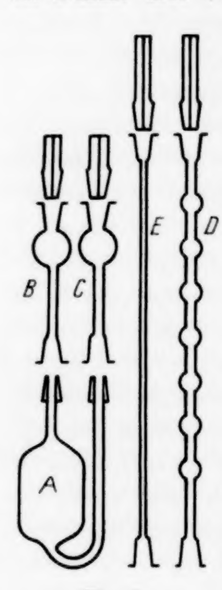


Fig. 3.

Um das Verdampfen der Lösung zu vermeiden, wurden die Aufsätze *D* und *E* mit Quarzschliffstopfen verschlossen, an denen sehr feine Kapillaren angebracht waren. Unter diesen Bedingungen verdampfte innerhalb 1 Stunde nur noch $6 \cdot 10^{-4}$% des Inhaltes, wenn das Dilatometer bis zur obersten Kugel gefüllt war. Der grosse Vorteil gegenüber den üblichen Pyknometern für tiefe Temperaturen[1]) besteht darin, dass man mit einer einzigen Füllung und Wägung die Dichten bei mehreren Temperaturen bestimmen kann. Da, wie weiter unten gezeigt wird, der Fehler der Molekularpolarisation ungefähr in gleichem Masse von den Fehlern in der DK und der Dichte abhängt, musste die Dichte auf mindestens $^1/_{100}$% genau bestimmt werden. Eine grössere Genauigkeit liess sich wegen der stets vorhandenen schwachen Zersetzung der Chloroxyde nicht erreichen.

III. Messungen.

1. Herstellung der Substanzen und Lösungen.

Da die Chloroxyde in Lösung bereits durch geringe Verunreinigungen zersetzt werden, wurde besondere Sorgfalt auf die Reinigung des Tetrachlorkohlenstoffes verwendet. Als Ausgangssubstanz diente ein grösseres Quantum Tetrachlorkohlenstoff D.A.B. 6 schwefelfrei von Merck. Zur Entfernung organischer Verbindungen

[1]) Isnardi, H., Z. Physik **9** (1922) 153.

wurde er mehrere Tage lang mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt. Der in ihm enthaltene Schwefelkohlenstoff wurde mit Alkohol und Kaliumhydroxyd nach der Methode von SCHMITZ-DUMONT[1]) entfernt. Nachdem der Tetrachlorkohlenstoff 48 Stunden am Rückflusskühler über Quecksilber und 12 Stunden zur Trocknung über Phosphorpentoxyd gekocht worden war, wurde er in einer vollkommen aus Glas bestehenden, 80 cm hohen Destillierkolonne destilliert und in einer Schliffflasche aufgefangen. Der Siedepunkt ($Sdp._{760} = 76{\cdot}73°$ bis $76{\cdot}74°$ C) und die Dichte ($d_{4°}^{25°} = 1{\cdot}5844$) der für die Lösungen verwendeten Fraktion stimmen mit den sehr sorgfältigen Messungen von J. TIMMERMANS[2]) ($Sdp._{760} = 76{\cdot}75°$ C, $d_{4°}^{25°} = 1{\cdot}58444$) innerhalb der Fehlergrenze überein.

Das zur Eichung von VK dienende Benzol (thiophenfrei p. a. von Kahlbaum) wurde über Natrium am Rückflusskühler gekocht und abdestilliert.

Chlordioxyd wurde durch Zutropfen von kalter konzentrierter Schwefelsäure in ein mit Eis gekühltes Gemenge von 1 Teil Kaliumchlorat und 3 Teilen Seesand hergestellt[3]). Nach mehrmaliger Destillation im Vakuum bei tiefen Temperaturen erhält man eine 99·5- bis 100%ige Substanz, die in einer durch ein BODENSTEIN-Glasventil verschlossenen Falle in flüssiger Luft aufbewahrt wurde.

Chlormonoxyd wurde durch Einwirkung eines Chlor-Luftgemisches auf gelbes gefälltes Quecksilberoxyd hergestellt[4]). Das ausgefrorene Gemisch von Chlormonoxyd und Chlor wurde durch Abpumpen und durch mehrfache Destillation im Vakuum bei tiefen Temperaturen von Chlor befreit, so dass das gewonnene Chlormonoxyd nur noch 1% Chlor enthielt. Es wurde ebenso wie das Chlordioxyd aufbewahrt. Der starken Lichtabsorption der beiden Chloroxyde wegen mussten sämtliche Reinigungsprozesse im Dunkeln vorgenommen werden.

Die Herstellung der Lösungen erfolgte in einer mit weitem Schliff versehenen Flasche, in die der Tetrachlorkohlenstoff destilliert worden war. Durch den Schliff führten Rohre zu den mit Chlormonoxyd und Chlordioxyd gefüllten Fallen und zu dem VK. Durch vorsichtiges Erwärmen verdampften die Gase und strömten solange durch den Tetrachlorkohlenstoff, bis die gewünschte Konzentration der Lösung erreicht war. Diese wurde darauf in den VK und das Dilatometer herübergedrückt, ohne dabei mit der Zimmerluft in Berührung zu kommen.

Die Konzentrationsbestimmung der Lösungen erfolgte nach dem üblichen Titrationsverfahren[5]).

Da beim Ansaugen der Lösungen mit den gebräuchlichen Pipetten immer ein wenig des gelösten Gases verdampft, wurde die von JAKOWKIN angegebene Pipette[6]) benutzt, bei der unter Verwendung eines Dreiweghahnes die weniger konzentrierten oberen Schichten in der Pipette zurückgehalten werden.

Die Fehler der Konzentrationsbestimmungen betrugen für die Chlormonoxyd- und auch für die Chlordioxydlösungen 0·5%.

---

[1]) SCHMITZ-DUMONT, E., Chem. Z. **21** (1897) 511. [2]) TIMMERMANS, J. und MARTIN, F., J. Chim. physique **23** (1926) 733. Traveaux du Bureau International d'étalons physico-chimiques. [3]) BODENSTEIN, M., HARTECK, P. und PADELT, E., Z. anorg. allg. Chem. **147** (1925) 235. [4]) BODENSTEIN, M. und KISTIAKOWSKI, G., Z. physik. Chem. **116** (1925) 371. [5]) SPINKS, J. W. T., J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 3015. [6]) JAKOWKIN, A. A., Z. physik. Chem. **29** (1899) 626.

2. DK- und Dichtemessungen.

Die Berechnung der DK aus der gemessenen Kapazitätsänderung des VK erfolgte nach der Beziehung

$$\varepsilon - 1 = \Delta C / C_0,$$

wobei C_0 die veränderliche Leerkapazität von VK bedeutet. Da sich zwischen den Belegungen von VK stellenweise festes Dielektrikum (Glas) befand, konnten nur relative DK-Messungen ausgeführt werden. Zur Eichung, d. h. zur Bestimmung von C_0, diente Benzol, dessen DK von L. Hartshorn und D. A. Oliver[1]) sehr genau bestimmt worden ist ($\varepsilon_{20^\circ} = 2{\cdot}2825 \pm 0{\cdot}0005$). Da die Gleichung nur bei einem linearen Zusammenhang zwischen der Kapazität von VK und der DK der Füllung gilt, musste diese auch experimentell geprüft werden. Für die DK von Tetrachlorkohlenstoff bei 20° C wurde der Wert $\varepsilon = 2{\cdot}236$ gefunden, während H. Müller[2]) mit einem Kondensator ohne jegliches festes Dielektrikum zwischen den Belegungen genau denselben Wert erhielt.

Die Molekularpolarisation des gelösten Stoffes wurde aus den gemessenen Werten für die DK und die Dichte nach der Methode von G. Hedestrand[3]) berechnet. Setzt man in Gleichung (3) (S. 19) für P_{12} und P_1 die Werte aus Gleichung (2) und (3a) ein, so erhält man

$$P_2 = \frac{\varepsilon_{12}-1}{\varepsilon_{12}+2}\cdot\frac{M_2}{d_{12}} + \frac{f_1 M_1}{f_2}\left(\frac{\varepsilon_{12}-1}{\varepsilon_{12}+2}\cdot\frac{1}{d_{12}} - \frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_1+2}\cdot\frac{1}{d_1}\right). \quad (4)$$

Um die Molekularpolarisation des gelösten Stoffes bei unendlicher Verdünnung zu ermitteln, muss man Gleichung (4) wie folgt umformen. Für sehr verdünnte Lösungen darf man folgenden linearen Zusammenhang annehmen:

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_1 + a f_2 \quad (5)$$

$$d_{12} = d_1 + b f_2 \quad (6)$$

worin a und b Konstanten sind. Setzt man Gleichung (5) und (6) in Gleichung (4) ein, und bezeichnet $\lim\limits_{f_2=0} P_2 = {}_\infty P_2$ (${}_\infty P_2$ = Polarisation bei unendlicher Verdünnung), $\lim\limits_{f_2=0} \varepsilon_{12} = \varepsilon_1$, $\lim\limits_{f_2=0} d_{12} = d_1$, wobei $\lim f_1 = 1$ ($f_1 + f_2 = 1$) ist (Index 1 bezieht sich auf das Lösungsmittel), so bekommt man nach einiger Umformung

$${}_\infty P_2 = \frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_1+2}\cdot\frac{1}{d_1}\left(M_2 - b\frac{M_1}{d_1}\right) + \frac{3 M_1 a}{d_1(\varepsilon_1+2)^2} = P_1\left(\frac{M_2}{d_1} + \frac{3a}{\varepsilon_1^2+\varepsilon_1-2} - \frac{b}{d_1}\right). \quad (7)$$

[1]) Hartshorn, L. und Oliver, D. A., Proc. Roy. Soc. London (A) **123** (1929) 664. [2]) Müller, H., Physik. Z. **34** (1933) 689. [3]) Hedestrand, G., Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 428.

Die zur Ermittlung von P_2 erforderlichen Grössen a und b werden graphisch ermittelt. Hierzu wird ε_{12} als Funktion von f_2 gezeichnet und die Neigung der Kurve im Punkte $f_2 = 0$ bestimmt. In gleicher Weise wird die Grösse b ermittelt. Die Vorzüge dieses Verfahrens sind von G. HEDESTRAND[1]) eingehend diskutiert worden.

In Tabelle 1, 2 und 3 befinden sich die für Tetrachlorkohlenstoff, Chlordioxyd und Chlormonoxyd gemessenen Werte. Die zu den in Tabelle 4 und 5 angeführten Temperaturen gehörigen DK und Dichten wurden durch Interpolation zwischen den gemessenen Werten aus Tabelle 1, 2 und 3 bestimmt. Dies war erforderlich, um die Kurven für ε_{12} und d_{12} in Abhängigkeit von f_2 für verschiedene Temperaturen zeichnen zu können.

Die Genauigkeit der DK- und Dichtemessungen betrug $\pm {}^1/_{100}\,\%$. Die bei fallender und steigender Temperatur gemessenen DK für eine bestimmte Temperatur stimmen innerhalb der angegebenen Fehlergrenze überein.

Tabelle 1. CCl_4.

$t°$	ε_1	d_1
−18·3	2·3130	1·6679
− 8·1	2·2923	1·6483
2·6	2·2709	1·6277
13·8	2·2485	1·6061
23·7	2·2288	1·5869
32·8	2·2105	1·5694

Tabelle 2. ClO_2.

$f_2 \cdot 10^3$ 0·887		2·40		4·01		7·39	
$t°$	ε_{12}	$t°$	ε_{12}	$t°$	ε_{12}	$t°$	ε_{12}
−18·2	2·3165	−17·2	2·3211	−19·1	2·3328	−18·2	2·3461
− 7·55	2·2947	− 7·0	2·2999	− 8·9	2·3113	− 8·0	2·3235
2·7	2·2740	3·6	2·2782	1·8	2·2886	2·7	2·3002
14·0	2·2513	14·85	2·2550	13·0	2·2652	13·9	2·2760
23·4	2·2326	24·6	2·2354	22·7	2·2450	32·7	2·2361

Tabelle 3. Cl_2O.

$f_2 \cdot 10^3$ 5·97		11·97			19·52		
$t°$	ε_{12}	$t°$	ε_{12}	d_{12}	$t°$	ε_{12}	d_{12}
−18·1	2·3162	−18·2	2·3200	1·6673	−19·0	2·3261	1·6687
− 8·8	2·2968	− 8·0	2·2988	1·6477	− 8·8	2·3042	1·6490
2·4	2·2740	1·3	2·2796	1·6297	1·9	2·2816	1·6283
13·2	2·2521	8·2	2·2653	1·6164	13·0	2·2588	1·6069
23·9	2·2307	23·4	2·2342	1·5871	22·7	2·2387	1·5880

[1]) HEDESTRAND, G., Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 428.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

$f_2 \cdot 10^3$	28.38		39.0
t°	ε_{12}	t°	ε_{12}
−17.7	2.3288	−17.4	2.3356
− 8.6	2.3090	−10.4	2.3200
2.9	2.2846	0.5	2.2958
13.5	2.2620	9.1	2.2770
23.9	2.2400	23.7	2.2448

Tabelle 4. ClO_2.

$f_2 \cdot 10^3$				0.887	2.40	4.01	7.39			
t°	$1/T \cdot 10^3$	ε_1	d_1	ε_{12}	ε_{12}	ε_{12}	ε_{12}	P_1	a	$_\infty P_2$
−18.0	3.919	2.3123	1.6674	2.3162	2.3230	2.3305	2.3457	28.078	4.53	79.8
− 8.0	3.771	2.2922	1.6481	2.2958	2.3022	2.3092	2.3235	28.100	4.24	76.8
3.0	3.621	2.2701	1.6269	2.2736	2.2796	2.2860	2.2996	28.123	3.99	74.2
14.0	3.482	2.2481	1.6057	2.2514	2.2570	2.2630	2.2758	28.147	3.74	71.8
24.0	3.365	2.2282	1.5863	2.2313	2.2367	2.2422	2.2545	28.169	3.54	69.8

$\partial a = \pm 3.2 \cdot 10^{-2}$. $\partial b = \pm 2.7 \cdot 10^{-2}$. $\frac{\partial {_\infty P_2}}{_\infty P_2} = \pm 1.0 \cdot 10^{-2}$. $\frac{\partial u}{\mu} = \pm 5.0 \cdot 10^{-2}$.

$A = 10.1$. $B = 17710$. $\mu = (1.69 \pm 0.09) \cdot 10^{-18}$ e. s. E.

Tabelle 5. Cl_2O.

$f_2 \cdot 10^3$	5.97	11.97		19.52		28.38	39.0			
t°	ε_{12}	ε_{12}	d_{12}	ε_{12}	d_{12}	ε_{12}	ε_{12}	a	b	$_\infty P_2$
−18.0	2.3160	2.3196	1.6669	2.3239	1.6668	2.3294	2.3367	0.60	0.04	25.42
− 8.0	2.5952	2.2988	1.6477	2.3025	1.6475	2.3078	2.3146	0.53	0.04	24.56
3.0	2.2728	2.2761	1.6264	2.2796	1.6262	2.2843	2.2904	0.485	0.04	24.16
14.0	2.2505	2.2535	1.6052	2.2568	1.6050	2.2609	2.2662	0.445	0.04	23.72
24.0	2.2305	2.2330	1.5859	2.2360	1.5855	2.2399	2.2441	0.395	0.04	23.14

$\partial a = \pm 2 \cdot 10^{-2}$. $\partial b = \pm 1.2 \cdot 10^{-2}$. $\partial {_\infty P_2}/{_\infty P_2} = \pm 1.4 \cdot 10^{-2}$. $\partial u/\mu = \pm 10.6 \cdot 10^{-2}$.

$A = 10.7$. $B = 3716$. $\mu = (0.78 \pm 0.08) \cdot 10^{-18}$ e. s. E.

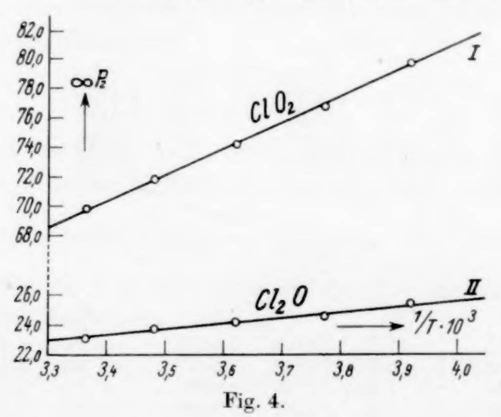


Fig. 4.

Während sich die Dichten der Chlordioxydlösungen von der des reinen Tetrachlorkohlenstoffes nicht unterscheiden liessen, war bei

den Chlormonoxydlösungen ein an der Grenze der Messgenauigkeit liegender Unterschied festzustellen.

Durch die gegen $1/T$ aufgetragenen Punkte für ${}_\infty P_2$ (siehe Fig. 4) wurde nach einem graphischen Ausgleichsverfahren[1]) die richtigste Gerade gelegt, aus deren Neigung das Dipolmoment bestimmt wurde.

IV. Fehlerdiskussion und Endergebnis.

Aus Gleichung (7) (S. 26) geht hervor, dass die Ungenauigkeit $\delta_\infty P_2$, mit der die Molekularpolarisation ${}_\infty P_2$ (ε_1, d_1, a, b, f_2) bekannt ist, von den Ungenauigkeiten der Grössen ε_1, d_1, a, b, f_2 abhängt. Bildet man $\delta_\infty P_2$ in Abhängigkeit von $\delta\varepsilon_1$ und δb_1 bei konstantem a, b und f_2, so ergibt sie sich als von der Konzentration f_2 praktisch unabhängig. Durch einfache Rechnung lässt sich aus Gleichung (7) $\delta_\infty P_2$ in Abhängigkeit von δa und δb berechnen.

$$\frac{\delta_\infty P_2}{{}_\infty P_2} = \frac{P_1}{{}_\infty P_2}\left(\frac{3}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_1 - 2}\,\delta a + \frac{1}{d_1}\,\delta b\right).$$

Man sieht, dass $\delta_\infty P_2$ von δa und δb ungefähr in gleichem Masse abhängt, da die Faktoren bei δa und δb die gleiche Grössenordnung besitzen. δa und δb wurden graphisch ermittelt. Da die DK und Dichte des reinen Lösungsmittels als absolut genau zu betrachten sind, können die Ungenauigkeiten $\delta_{i\,\infty} P_2$ hervorgerufen durch die Ungenauigkeiten der Grössen ε_1 und d_1 gegen $\delta_{i\,\infty} P_2$ in Abhängigkeit von δa und δb vernachlässigt werden.

Bei einem Fehler von $\pm {}^1/_{100}\,\%$ in ε_{12} und d_{12} und 0·5% in f_2 ergeben sich die unter den Tabellen 4 und 5 angegebenen maximalen Fehler.

Für die Momente der Chloroxyde ergeben sich die folgenden Werte:

$$\mu_{ClO_2} = (1{\cdot}69 \pm 0{\cdot}09) \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

$$\mu_{Cl_2O} = (0{\cdot}78 \pm 0{\cdot}08) \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

Die angegebenen Werte für die Dipolmomente zeigen eindeutig, dass die Moleküle unsymmetrisch gebaut, also gewinkelt sind.

In den Arbeiten von C. R. Bailey und A. B. D. Cassie[2]) über die Ultrarotabsorption dieser Oxyde wird angegeben, dass das Chlordioxyd wahrscheinlich stumpfwinklig ist (der Winkel beim Chloratom 120° bis 140°) bei einem *Cl—O*-Abstand von 2·4 Å und einem *O—O*-Abstand von 4·2 Å. Die Analyse lässt jedoch auch einen spitzen

---

[1]) Geiger, H. und Scheel, K., Handb. d. Physik **3** (1928) 578. [2]) Bailey, C. R. und Cassie, A. B. D., Proc. Roy. Soc. London (A) **137** (1932) 622; **142** (1933) 129.

Winkel zu, dann folgt für den *Cl—O*-Abstand 1·4 Å und für den *O—O*-Abstand 1·4 Å.

Das Chlormonoxyd soll einen Winkel von etwas über 90° beim *O*-Atom haben, einen *Cl—O*-Abstand von 1·6 Å und einen *Cl—Cl*-Abstand von 2·5 Å.

Absolut zuverlässig scheinen diese Angaben nicht zu sein, denn L. O. Brockway[1]), der das ClO_2 mit Hilfe der Elektronenbeugungsmethode untersucht hat, findet für den *Cl—O*-Abstand einen Wert von 1·57 ± 0·03 Å. Der Winkel kann von ihm nicht genau angegeben werden, doch soll er stumpf sein. Die Daten von Brockway stimmen also nicht mit denen von Bailey und Cassie überein.

Wir halten einen Winkel von etwa 120° für den wahrscheinlichsten.

Selbst wenn man das Trägheitsmoment oder die verschiedenen Atomabstände als gegeben ansieht, so lässt sich aus dem Dipolmoment nicht genau der Winkel am Zentralatom berechnen. Die Chloroxyde sind keine Ionenmoleküle, und die Chlor- und Sauerstoffatome sind stark polarisiert.

Man kann jedoch voraussagen, dass das Chlormonoxyd trotz des kleineren Dipolmomentes nicht annähernd gestreckt ist, sondern dem Chlordioxyd durchaus ähnlich sein kann. Die Chloratome sind sehr viel stärker polarisierbar als die Sauerstoffatome und hierdurch wird natürlich das Dipolmoment verkleinert.

Dem Chlormonoxyd wäre daher ein Winkel zuzuschreiben, der stumpf ist und beträchtlich von 180° abweicht. Das stimmt auch mit dem chemischen Verhalten des Chlormonoxydes am besten überein.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns bei der Ausführung der Arbeit unterstützt hat, sind wir zu grossem Dank verpflichtet.

---

[1]) Brockway, L. O., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **19** (1933) 303.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über die intensive Trocknung.

Von

A. Smits.

(Eingegangen am 24. 11. 34.)

Auf Grund langjähriger Erfahrungen wird gezeigt, wie schwierig die Kunst der intensiven Trocknung ist. Es wird dargetan, dass experimentell feststeht, dass intensive Trocknung eine Verlangsamung verschiedener Gasreaktionen verursachen kann. Die Behauptung von Bodenstein, dass alle durch Trocknung gehemmten Gasreaktionen Kettenreaktionen sind, kann nicht aufrechterhalten werden.

Eine Reaktion kann auf zweierlei Weise gehemmt werden. Erstens durch Entfernung der letzten Spuren Wasser, und zweitens, wie Bodenstein angibt, durch Zufügung eines Fremdstoffes (Verunreinigung). — Die Kettenreaktionen sind für beide Einflüsse am empfindlichsten, weil die Verzögerung in nur einem der Glieder genügt, die Totalreaktionsgeschwindigkeit herabzusetzen. — Dass aber, wie Bodenstein sagt, der Einfluss intensiver Trocknung nur darin besteht, dass mit dem P_2O_5 stets Spuren von Verunreinigungen mit eingeführt werden, die die Hemmung verursachen, ist sicherlich nicht richtig. — Ausser den von Baker erhaltenen Resultaten fanden wir, dass selbst die inneren Umsetzungen in einer Flüssigkeit, wie z. B. Benzol, durch intensive Trocknung gehemmt werden können, und dieselbe Erscheinung haben wir auch schon bei verschiedenen Stoffen im festen Zustande gefunden. — Die Auffassung Bodensteins: „auf sie (die Verunreinigung) lässt sich in allen Fällen der der Trocknung zugeschriebene Hemmungseffekt zurückführen" steht mit den Experimenten im Widerspruch.

Es wird weiter auf eine merkwürdige Übereinstimmung hingewiesen, die vielleicht den Weg angibt, der zu einer Erklärung der Hemmung verschiedenartiger Umsetzungen durch intensive Trocknung führt. — Was Bodenstein über die Umwandlung fester Anhydride, wie Phosphorpentoxyd oder Schwefeltrioxyd sagt, berührt nicht die Resultate, die wir bei dem Studium dieser Stoffe gefunden haben. Dies wird an einigen Beispielen verdeutlicht.

Seit den Aufsehen erregenden Versuchen von Baker über den Einfluss der intensiven Trocknung auf chemische und physikalische Eigenschaften mancher Stoffe haben sehr viele Forscher versucht, die Experimente Bakers zu wiederholen. Es gelang dabei aber nicht, die von ihm erhaltenen Resultate zu reproduzieren[1]). Als wir 1922 mit dem Studium der intensiven Trocknung begannen und an erster Stelle das klassische Experiment mit Chlorwasserstoff und Ammoniak wiederholen wollten, begegneten wir sofort grossen Schwierigkeiten, weil das über Calciumoxyd vorgetrocknete Ammoniak mit dem in

[1]) Gutmann, Liebigs Ann. Chem. **299** (1898) 267.

einem Sauerstoffstrom destillierten reinen Phosphorpentoxyd reagierte. Später wurden jedoch diese Schwierigkeiten von uns überwunden. TRAMM[1]), der sich 1923 unter anderem mit demselben Problem beschäftigte, stiess auf dieselbe Erscheinung, denn er schreibt: „Wenn wir das nach der BAKERschen Vorschrift[2]) getrocknete Ammoniak zu dem trockenen Phosphorpentoxyd treten liessen, erfolgte momentane Vereinigung unter starker Wärmeentwicklung.“ Allein, wenn das Ammoniak vorher durch ein flüssiges Gemisch von Kalium und Natrium geführt worden war, konnte erreicht werden, dass es sich nicht mehr mit Phosphorpentoxyd vereinigte. — Auch aus Publikationen der letzten Zeit folgt, dass man vergebens versucht hat, das Ammoniak nach den Vorschriften von BAKER so zu trocknen, dass es nicht mehr mit P_2O_5 reagiert.

So fanden J. SANCHO und E. MOLES[3]) immer momentane Vereinigung dieser Substanzen. Die Tatsache, dass es allen diesen Forschern nicht gelungen ist, nach der BAKERschen Vorschrift, das Ammoniak so gut zu trocknen, dass es nicht mehr mit P_2O_5 reagiert, ist wohl sehr kennzeichnend und beweist, das man, ebenso wie wir es anfänglich taten, verschiedene wichtige Umstände nicht genug beachtet hat.

Denn, wie wir schon ausführlich mitteilten[4]), ist es uns schon 1923 gelungen, Ammoniak mit CaO so gut vorzutrocknen, dass es nicht mehr mit reinem P_2O_5 reagierte, so dass wir es selbst 5 Jahre lang in Kontakt mit P_2O_5 halten konnten[5]).

Es gelang die Vortrocknung von Ammoniaks mit CaO so weit zu treiben, dass über einen Zeitverlauf von einigen Tagen selbst keine nennenswerte Adsorption des Ammoniaks durch P_2O_5 stattfand, was wir durch Druckmessung konstatieren konnten. — So wurde, z. B. bei einem der Versuche, sofort nach dem das Ammoniak in den Dampfspannungsapparat mit P_2O_5 eingeführt war, der Druck mit einem Glasfederindikator gemessen. — Alles Ammoniak war gasförmig, das P_2O_5 war vollkommen locker und bei 20° betrug der Druck 113 cm *Hg*. Nach 9 Tagen wurde der Druck wieder gemessen und betrug bei der gleichen Temperatur 112·9 cm *Hg*.

---

[1]) TRAMM, Z. physik. Chem. **105** (1923) 98. SEGEBADE, Diss., Univ. Berlin 1921.
[2]) BAKER, J. chem. Soc. London **65**, 611; **81**, 400. [3]) SANCHO, J. und MOLES, E., Ann. Soc. española Fisica Quimica **30** (1932) 701 und **31** (1933) 172. [4]) J. chem. Soc. London **1929**, 2718. [5]) Nach 1 Jahr Trocknen nahm die Adsorption, die vorher als sehr gering gemessen war, langsam zu, aber nach 5 Jahren war noch genug übrig, um eine Schmelzpunktsbestimmung ausführen zu können.

Hierbei muss bemerkt werden, dass augenscheinlich nichts Besonderes eintrat, wenn die Vortrocknung nicht so vollkommen war, denn das P_2O_5 änderte sich nicht sichtbar und wenn der Apparat geschüttelt wurde, stellte sich heraus, dass das P_2O_5 vollkommen locker geblieben war. — In Wirklichkeit jedoch verlief die intensive Trocknung hier anders, denn Ammoniak wurde zu einem geringen Betrag adsorbiert. Diese Adsorption nahm aber mit der Zeit ab, und die weitere intensive Trocknung verlief ohne Schwierigkeit. Wenn aber die Vortrocknung ungenügend war, so wurde, ohne dass das P_2O_5 sich sichtbar geändert und seinen pulvrigen Charakter verloren hatte, nach einigen Tagen praktisch alles Ammoniak durch P_2O_5 adsorbiert.

War aber die Vortrocknung des Ammoniaks sehr ungenügend gewesen, oder wurden die verschiedenen von uns beschriebenen Manipulationen nicht richtig ausgeführt, so trat, wie wir anfangs selbst erfahren hatten, sofort eine Reaktion zwischen Ammoniak und Phosphorpentoxyd ein und unter starker Wärmeentwicklung bildete sich eine gelbe oder braune Masse.

Diese letzte Erscheinung ist diejenige, die alle anderen Forscher ohne Ausnahme beschreiben und daraus folgt, dass von ihnen nicht alle nötigen Vorsichtsmassregeln beachtet worden sind. Obwohl Tramm sich mehr als die anderen bemüht hat Fehler zu vermeiden, sind auch durch ihn, obwohl er nach der Vorschrift von Baker arbeitete, Fehler gemacht worden, sonst hätte er wie wir das richtige Resultat erhalten.

Es ist bedauernswert, dass Tramm den Druck nicht mass, als Ammoniak mit P_2O_5 in Kontakt gebracht worden war. Er sagt, dass sein Ammoniak, nachdem er schliesslich durch ein flüssiges Gemisch von Kalium und Natrium getrocknet war, sich nicht mehr mit P_2O_5 vereinigte, wenn er aber den Druck des Ammoniaks bestimmt hätte, so würde er gefunden haben, dass das Ammoniak nach einigen Tagen beinahe vollkommen von dem P_2O_5 adsorbiert war. — Dies folgt auch aus seiner Mitteilung, dass in seinem Apparat, in dem ein Gemisch von getrockneter Salzsäure und getrocknetem Ammoniak sein sollte, nicht ein dichter Nebel, sondern nur ein weisser Beschlag von Ammoniumchlorid auftrat, wenn etwas feuchte Luft zugelassen wurde.

Dieselbe Erscheinung wurde von uns schon 1923, und auch später noch verschiedene Male beobachtet, aber stets haben wir diese Experimente als nicht gelungen bezeichnet, weil dieses Verhalten eben

dann auftrat, wenn Ammoniak beinah vollkommen von P_2O_5 adsorbiert war, ausgenommen einer kleinen Menge, die von der Glaswand festgehalten wurde. BAKER beschreibt die Erscheinung auch ganz anders; er sagt, dass nach Zutritt von etwas feuchter Luft ein dicker Nebel auftritt, was besagt, dass in diesem Fall das Ammoniak nicht oder nur wenig adsorbiert war.

Hieraus folgt, dass auch TRAMM, in Widerspruch mit seiner Behauptung, das klassische Experiment BAKERs nicht hat reproduzieren können.

Uns ist es manchmal gelungen, Ammoniak so stark vorzutrocknen, dass es nicht oder nur sehr wenig von P_2O_5 adsorbiert wurde; wenn aber in diesen Fällen das Diaphragma, das die getrocknete Salzsäure von dem getrockneten Ammoniak trennte, durchgeschlagen wurde, so trat immer sofort unter sehr merkbarer Wärmeentwicklung eine starke Nebelbildung auf, und das klassische Experiment, wie BAKER es beschreibt, war also nicht reproduziert.

Es liegt jetzt natürlich auf der Hand zu fragen, ob die Ursache dieses Verhaltens nicht der Salzsäure zugeschrieben werden muss.

Bei der intensiven Trocknung der Salzsäure trat tatsächlich ebenfalls eine Schwierigkeit auf.

TRAMM schreibt: „Es ist uns nach unseren Erfahrungen vollständig unverständlich, wie BAKER Salzsäure längere Zeit mit Phosphorpentoxyd in Berührung lassen konnte, ohne dass die Salzsäure von dem Pentoxyd adsorbiert wurde. Nach unseren Erfahrungen beeinflusst auch die schärfste Trocknung und grösste Reinheit des Salzsäuregases diese Adsorption nicht im geringsten." Weiter teilt TRAMM mit, dass er nach fraktionierter Destillation von reiner Salzsäure das Gas von der mittleren Fraktion mit reinstem, frisch sublimiertem Phosphorpentoxyd in Kontakt brachte und dann beobachtete, dass die Salzsäure in wenigen Tagen sich glatt mit P_2O_5 vereinigt hatte. „Wie BAKER Salzsäure und Phosphorpentoxyd hat aufbewahren können, bleibt uns nach diesen Resultaten, so bemerkt TRAMM, völlig unbegreiflich."

Auch diese Bemerkung zeigt, dass noch viel an der Trocknungstechnik von TRAMM fehlte, denn es gelang mir mit meinem Mitarbeiter EISMA, bei 25° reine Salzsäure von einem Druck von etwa 70 mm Hg in Kontakt mit reinem P_2O_5 1 Monat aufzubewahren, bevor eine Abnahme des Druckes eintrat[1]).

[1]) Bei Zunahme des HCl-Druckes nimmt diese Zeitdauer ziemlich stark ab.

Dass es äusserst schwierig ist, einen Glasapparat so auszuglühen, dass die letzten Spuren Wasser bis auf genügende Tiefe aus der Glaswand ausgetrieben sind, darauf ist schon oft hingewiesen worden. Das Glühen muss in einem ziemlich starken Strom von reinem trockenem Sauerstoff erfolgen und es fordert viel Geduld, Überlegung und Ausdauer. Ein anderer sehr wichtiger Umstand, dem man, wie es scheint, nicht genügende Aufmerksamkeit gewidmet hat, ist die Reinheit des P_2O_5. Schon BAKER wies darauf hin, dass das P_2O_5 sehr rein sein soll, und also absolut frei von niedrigeren Oxyden des Phosphors.

Wir erhielten das P_2O_5 von derselben Firma wie BAKER, nämlich von Hopkin & Williams, London. Dieses Präparat enthält nur sehr kleine Mengen niedrigerer Oxyden und bei Sublimation in einem sehr reinen und trockenen Sauerstoffstrom erhielten wir ein Produkt, das bei Prüfung mit Silbernitrat bzw. Sublimat[1]) sich als vollkommen rein erwies. An dieser Stelle muss ich noch folgendes mitteilen. Bei einem Besuch von Dr. KAUFMANN, Chemiker der Firma Kahlbaum, teilte ich ihm mit, dass das P_2O_5 von der Firma Kahlbaum unrein war, während Hopkin & Williams ein beinahe reines Produkt liefere. Er erhielt eine Probe des P_2O_5 der Firma Hopkin & Williams, um dieses Produkt mit dem seiner Firma vergleichen zu können. Nach einiger Zeit bekam ich die Nachricht, dass die Firma Kahlbaum nicht in der Lage sei, ein Produkt wie das der Firma Hopkin & Williams zu liefern. Weil es mich sehr interessierte, habe ich dann versucht, ebenso wie bei dem englischen Produkt, durch einmalige Sublimation in einem Sauerstoffstrom daraus ein vollkommen reines Produkt zu erhalten. Dies war aber nicht der Fall. Wohl konnte ich mit meinem Mitarbeiter GERDING die niedrigeren Oxyde im Kahlbaumschen Präparat mittels Sublimation in trockenem Ozon zu P_2O_5 oxydieren. Da aber das Ozon stark an dem Präparat haftet, liess es sich selbst im Hochvakuum nur äusserst schwer austreiben, und man kann also diese Methode nicht anwenden. Die deutschen Forscher scheinen nur das P_2O_5 von Kahlbaum benutzt zu haben und keiner hat, soweit mir bekannt ist, mitgeteilt, ob und auf welche Weise er das sublimierte Produkt auf seine Reinheit geprüft hat. Ohne Zweifel sind die von ihnen erhaltenen Resultate auf dem Gebiet der intensiven Trocknung durch unreines P_2O_5 zum Teil ungünstig beeinflusst.

[1]) MELLOR, J. W., VIII, 941.

Nun muss ich hierzu sofort bemerken, dass es uns nicht gelungen ist, das klassische Experiment von BAKER zu wiederholen, obwohl für uns die intensive Trocknung von NH_3 und auch von HCl, wenn diese nicht zu lange fortgesetzt wird, keine Schwierigkeiten mehr bot; denn wenn das Diaphragma, das NH_3 von HCl trennt, durchschlagen wurde, trat, wenn beide Gase in beträchtlicher Menge anwesend waren, sofort eine starke Nebelbildung ein. Nur in den ungünstigen Fällen, wenn, wie schon erwähnt, beinahe sämtliches NH_3 von P_2O_5 adsorbiert war, blieb die Nebelbildung nach dem Durchschlagen des Diaphragmas aus und erst bei Zufügung von feuchter Luft trat ein weisser Beschlag von Ammoniumchlorid auf.

In Vergleich mit dem BAKERschen Resultat müssen wir also schliessen, dass, trotz Durchführung der intensiven Trocknung, noch ein unbekannter Faktor wirksam war, wodurch das klassische Experiment BAKERS, das noch von Niemandem reproduziert werden konnte, auch bei uns misslang.

Obwohl eine Erklärung noch nicht gefunden ist, lässt sich vermuten, dass er vielleicht in Zusammenhang steht mit der von uns beobachteten Tatsache, dass die reinste über Schwefelsäure getrocknete Salzsäure und das reinste P_2O_5 schliesslich (im günstigsten Fall erst nach 1 Monat) miteinander zu reagieren beginnen. Es liegt hier ein Fall der Autokatalyse vor; die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt anfangs zu, um später natürlich wieder abzunehmen.

Diese Erscheinung wurde auch von Frl. HOEFLAKE[1]) studiert und sie meinte aus ihren Versuchen schliessen zu können, dass die gebildete Verbindung die Reaktion beschleunigt. Ich habe mit meinem Mitarbeiter EISMA viele Versuche ausgeführt, um das Rätsel zu lösen. Wir haben lange vor Beginn der Reaktion, z. B. nach 1 Woche oder nach 2 Wochen, die Salzsäure in einen neuen Apparat mit frischem P_2O_5 überdestilliert und dieselbe Manipulation ein paarmal mittels neuen Apparaten wiederholt, und mit dem letzten Apparat wieder die Zeit bestimmt, nach der die erste merkbare Druckabnahme auftrat. Diese Zeit hatte aber bei gleichem HCl-Druck keine Änderung erfahren. Auch wurden Versuche angestellt mit P_2O_5, das nochmals im Vakuum sublimiert war, aber auch dies änderte die Erscheinung praktisch nicht, denn nach ungefähr derselben Zeit trat wieder eine Druckabnahme ein. Hieraus folgt, dass wir noch nicht imstande sind,

[1]) HOEFLAKE, Rec. trav. chim. Pays-Bas 48 (1929) 973.

Salzsäure unbegrenzt lange Zeit mit P_2O_5 zu trocknen, ohne dass eine Reaktion auftritt, bei der das P_2O_5 sich zu verflüssigen beginnt[1]).

Auf Grund des Auftretens dieser Reaktion nach einer bestimmten Zeit ist es natürlich wünschenswert, die Trocknung 1 Woche oder 2 Wochen eher zu beenden, doch auch unter diesen Umständen trat bei Berührung mit messbaren Quantitäten getrocknetem NH_3 sofort Salmiakbildung ein.

Merkwürdig ist, dass BAKER, wie er mir mitteilte, niemals die Verflüssigung von P_2O_5 durch Kontakt mit vorher über Schwefelsäure getrockneter Salzsäure beobachtet hat. Man ist geneigt, hieraus zu schliessen, dass BAKER die intensive Trocknung der mittels Schwefelsäure vorgetrockneter Salzsäure nur kurze Zeit fortgesetzt hat, aber dann ist wieder das von ihm erhaltene Resultat nicht gut zu erklären, wenn die Lösung des Rätsels nicht darin zu finden ist, dass wir die zwei Teile unseres Apparates mit einem Diaphragma trennten, das später zerbrochen wurde, während BAKER einen Hahn benutzte. Es wäre möglich, dass Glasstaub beim Zerbrechen des Diaphragmas die Reaktion zwischen Ammoniak und Salzsäure einleitet. Bei Gebrauch eines fein polierten ungefetteten Hahnes oder eines nach BAKER eingefetteten Hahnes, bekamen wir aber dasselbe Resultat. Die grosse Schwierigkeit beim Gebrauch eines Hahnes ist die Unmöglichkeit des Ausglühens. Darum haben wir später auch zu diesem Zweck unsere fein geschliffenen Ventile, die nicht sehr stark, aber doch viel besser als ein Hahn ausgeglüht werden können, verwendet[2]), doch bei Anwesenheit messbarer Mengen NH_3 ohne Erfolg. Die Versuche werden aber fortgesetzt und die Reaktionsprodukte, die bei der Einwirkung von HCl auf P_2O_5 entstehen, näher untersucht.

Obwohl BAKER die Eigentümlichkeiten in dem Verhalten von P_2O_5 gegenüber HCl nicht bemerkt zu haben scheint, so muss ich hier doch ausdrücklich betonen, dass das, was er über die intensive Trocknung von NH_3 sagt, vollkommen richtig ist und dass das abweichende Urteil anderer Forscher den Fehlern ihrer Trocknungstechnik zugeschrieben werden muss. Dass BAKER die intensive Trocknung ausserordentlich gut versteht, folgt auch aus den folgenden bekannten Experimenten. BAKER erhitzte Röhren mit einem intensiv

[1]) Bei einem HCl-Druck von 54 mm Hg trat bei 25° erst nach 85 Tagen Druckabnahme ein. [2]) Bei unseren Untersuchungen über den Einfluss intensiver Trocknung auf die Kondensationswärme haben diese Ventile gute Dienste geleistet, d. h. sie haben uns nicht verhindert, einen Effekt zu finden.

getrockneten Gemisch und auch mit einem feuchten Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff nebeneinander in derselben Flamme eines Bunsenbrenners. Nur die Röhren mit den feuchten Gemischen explodierten und wenn die anderen Röhren unter Quecksilber geöffnet wurden, fand in den meisten Fällen keine Kontraktion statt. Ein anderes Mal liess er einen Silberdraht in einem intensiv getrockneten elektrolytischen Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff mittels eines elektrischen Stromes durchschmelzen. Es folgte keine Explosion, wie in dem Falle des feuchten Gemisches, und überzeugender noch, wenn das Rohr unter Quecksilber geöffnet wurde, fand keine Kontraktion statt.

Tramm dagegen konnte höchstens erreichen, dass ein intensiv getrocknetes Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff in einem rotglühenden Glasgefäss nicht mehr explodierte, aber es fand noch eine langsame Vereinigung statt. Baker brachte es also viel weiter!

Das gleiche ergibt sich auch aus dem folgenden. Baker und Miss Carlton[1]) fanden, dass in einem intensiv getrockneten Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff durch ultraviolettes Licht gar keine Wasserbildung hervorgerufen wird, während Tramm fand, dass die Geschwindigkeit der Wasserbildung im ultravioletten Licht unabhängig vom Trocknungsgrad war. Der von Tramm erreichte Trocknungsgrad war also wahrscheinlich viel kleiner als der bei Baker.

Im Zusammenhang hiermit muss ich darauf hinweisen, dass in der Tabelle auf S. 445 der Abhandlung von Bodenstein „Sind wirklich Wasserspuren nötig für das Eintreten mancher chemischer Reaktionen[2])“, unrichtigerweise angegeben ist, dass die photochemische Reaktion zwischen H_2 und O_2, die keine Kettenreaktion ist, durch intensives Trocknen nicht gehemmt wird. Baker fand, wie oben erwähnt, eine starke Hemmung. In dieser Tabelle stehen also drei photochemische Reaktionen, die keine Kettenreaktionen sind und doch durch intensive Trocknung gehemmt werden.

Ferner ist die Oxydation des Stickoxyds, die sich nicht wie eine Kettenreaktion verhält, nach den Versuchen von Baker durch intensive Trocknung völlig zu hemmen. Dass andere Forscher dieses Experiment Bakers, wie beinahe alle anderen Trocknungsexperimente

[1]) Baker und Carlton, J. chem. Soc. London **127** (1925) 1990.
[2]) Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 451.

dieses Forschers, nicht haben reproduzieren können, kann uns nicht wundernehmen, und es besteht keine Veranlassung zu meinen, dass hier, wie BODENSTEIN sagt, das Resultat BAKERS wahrscheinlich auf irgendeine verborgene „Tücke des Objektes" zurückzuführen ist. Wenn man nicht annimmt, dass alle Stoffe sich in den Händen BAKERS tückisch verhalten, so besteht kein vernünftiger Grund, diese Annahme speziell für die Oxydation von NO zu machen.

Die Behauptung BODENSTEINS, dass die durch Trocknung gehemmten Gasreaktionen Kettenreaktionen sind, kann also nicht aufrechterhalten werden, und ebensowenig kann gesagt werden, dass es ihm gelungen ist, den Nimbus des Geheimnisvollen und Unerklärlichen des Trocknungseffektes verschwinden zu lassen.

Die Erfahrung lehrt also, dass durch extrem hohe Trocknung viele Reaktionen stark gehemmt oder selbst vollkommen stillgelegt werden, und wir verdanken diese Erkenntnis in erster Linie den Arbeiten BAKERS.

Unter diesen Reaktionen gibt es Kettenreaktionen, was uns sicherlich nicht verwundern kann, weil die Chance für eine Hemmung durch intensive Trocknung bei den Kettenreaktionen am grössten ist. Die Verzögerung in nur einem der vielen Glieder genügt ja schon, die ganze Reaktion zu hemmen.

Nun spricht BODENSTEIN von einer Unterbrechung der Ketten durch Verunreinigungen. Ohne Zweifel wird es vorkommen, dass die Verzögerung einer Reaktion diesem Umstand zugeschrieben werden kann. Dass aber, wie er sagt, mit P_2O_5 stets Spuren von Verunreinigungen eingeführt werden und diese die Hemmung verursachen, ist sicherlich nicht richtig. Wenn man, was man bis heute versäumt hat, wirklich reines P_2O_5 benutzt, besteht kein Grund, eine Verunreinigung bei der intensiven Trocknung zu befürchten.

Dem Ausspruch BODENSTEINS „auf sie (die Verunreinigungen) lässt sich in allen Fällen der der Trocknung zugeschriebene Hemmungseffekt zurückführen", fehlt jede experimentelle Grundlage. Wir fanden, dass selbst die inneren Umsetzungen in einer Flüssigkeit, wie z. B. Benzol, durch intensive Trocknung gehemmt werden können, und in verschiedenen Fällen haben wir dasselbe schon früher in festen Stoffen gefunden. Bei gewöhnlichen Gasreaktionen können wir diese Erscheinungen viel eher erwarten.

BODENSTEIN spricht von dem unerklärbaren Effekt, aber ich glaube nicht, dass das Auffinden der richtigen Erklärung eine Un-

möglichkeit ist, obwohl sie sicherlich nicht in der von BODENSTEIN angegebenen Richtung liegt.

Ich will hier auf eine merkwürdige Übereinstimmung hinweisen, auf die ich schon 1928[1]) die Aufmerksamkeit lenkte. Bekanntlich ist der Bruchteil der Moleküle, der sich im aktiven Zustand befindet, $n_2/(n_1+n_2)=e^{-E/kT}$, worin E die Aktivierungswärme bedeutet. Diese Fraktion ist bei gewöhnlicher Temperatur im allgemeinen von der Grössenordnung 10^{-10}. Nun hat MORLEY[2]) gefunden, dass der Wassergehalt von Luft, die sehr langsam über Phosphorpentoxyd gestrichen ist, 10^{-7} beträgt. Nun hat die Erfahrung uns gelehrt, dass Luft oder Stickstoff, die auf diese Weise getrocknet sind, nicht intensiv getrocknet genannt werden können, und dass ein intensiv getrockneter Stoff, z. B. NH_3, feucht wird, wenn er mit auf diese Weise getrockneter Luft oder Stickstoff in Kontakt kommt. Hieraus folgt, dass eine Konzentration von der Grössenordnung 10^{-7} für die Reaktionsaktivierung genügt, und die untere Grenze, bei der also die Aktivierung durch Wassermoleküle aufhört, wird also noch tiefer liegen. Es scheint also, als ob die Konzentration der Wassermoleküle, die für die Aktivierung notwendig ist, im Konzentrationsgebiet der aktiven Moleküle eines feuchten Systems liegt. Man kann deshalb also vermuten, dass die Konzentration an Wassermolekülen, die nötig ist, ein durch vollkommene Trocknung chemisch inaktiv gewordenes System chemisch zu aktivieren, von derselben Grössenordnung ist wie die Konzentration der wirklich aktiven oder chemisch aktiven Moleküle, die dabei gebildet werden. Wenn dem so ist, so scheint die chemisch aktivierende Wirkung, die von einer kleinen Anzahl Moleküle ausgeübt wird, weniger rätselhaft. Es ist nämlich möglich, dass die aktivierten Moleküle nur im Kraftfeld der Wassermoleküle oder durch eine Art Bindung mit den Wassermolekülen mit anderen Molekülen reagieren können. Das Wasser würde dann die Rolle eines Katalysators mit Zwischenproduktbildung spielen.

Wahrscheinlich gibt es noch andere Stoffe, die durch ihre Kraftfeldwirkung einen derartigen Einfluss wie die Wassermoleküle ausüben. Systematische Untersuchungen auf diesem Gebiete fehlen aber bis heute vollkommen.

Was BODENSTEIN in der schon zitierten Abhandlung über die Umwandlung fester Anhydride, wie Phosphorpentoxyd oder Schwefel-

[1]) Chem. Weekbl. **25** (1928) 15. [2]) MORLEY, Amer. J. Sci. **34** (1887) 199.

trioxyd aus einer in eine andere Modifikation sagt, betrifft unser Problem nicht. Wenn er dabei nicht meine Arbeit zitiert hätte, würde ich gemeint haben, dass er eine andere mir unbekannte Arbeit meine, denn meine Untersuchungen betreffen nicht die Umwandlung einer Modifikation in eine andere. Der Satz „Alle diese Beobachtungen sind wohl ohne besondere Schwierigkeiten verständlich“[1]) würde sich doch auch auf meine Arbeit beziehen, und wenn man dann auf derselben Seite (452) weiter liest, so sieht man, dass BODENSTEIN der Meinung ist, dass man das Verhalten obengenannter Stoffe ohne Schwierigkeiten verstehen kann, wenn man annimmt, dass Spuren von Hydrat als Medium ermöglichen, dass „die Bausteine der Anhydridkristalle sich bewegen können, um sich in neuen Kristallgittern anzuordnen“. Man sieht hieraus, dass er stets an Umwandlung einer Modifikation in eine andere denkt.

„Natürlich sind das“, sagt BODENSTEIN, „nur plausible Vermutungen, aber sie sind doch so naheliegend, dass sie das Geheimnisvolle der Wirkung der Trockenheit beseitigen können.“ Wie gesagt, dieses berührt nicht einmal den Inhalt der zitierten Untersuchung selbst. Es wurde gezeigt, dass das Verhalten der Substanzen P_2O_5, SO_3, As_2O_3, $AlCl_3$ und anderen sich nicht durch die alten klassischen thermodynamischen Betrachtungen über das heterogene Gleichgewicht erklären lassen, und dass die Ursache darin liegt, dass man bei diesen Betrachtungen nicht berücksichtigt, dass sich, weil diese Einkomponentensysteme ihrem Wesen nach komplex sind, bei Hemmung der inneren Umsetzungen, Erscheinungen zeigen müssen, die nur bei Zwei- oder Mehrkomponentensystemen auftreten können.

Ich zeigte nun, dass sich von diesem Standpunkte aus das spezifische Verhalten obengenannter Stoffe vollkommen erklären lässt. Um ein paar Beispiele zu nennen, gelang es bei fraktionierter Verdampfung der hochschmelzenden Asbestform von SO_3 eine Fraktion mit anomal niedrigem Dampfdruck zu erhalten, einem Dampfdruck, der z. B. 20mal zu klein war und der mit abnehmender Geschwindigkeit wieder zunahm, um abhängig von dem Trocknungsgrad nach Wochen oder nach Monaten einen Endwert zu erreichen. Merkwürdig dabei ist, dass Bestrahlung mit Röntgenstrahlen (*CuK*-Strahlung) die Umwandlung in den Endzustand so stark beschleunigt, dass derselbe Endwert in 6 Stunden erreicht wurde.

[1]) Loc. cit., S. 452.

Dass die Zustände mit anomal niedrigem Dampfdruck auch innerlich eine grosse Änderung erhalten haben, folgt aus der von uns gefundenen Tatsache, dass diese Zustände erst bei Temperaturen bis zu 33° oberhalb des stabilen Tripelpunktes zu schmelzen begannen.

Bei P_2O_5 selbst wurde ein Schmelzen erst 120° oberhalb der Tripelpunkttemperatur beobachtet.

Dieselben Erscheinungen liessen sich auch bei den von Natur trägen Stoffen Phosphor und Arsentrioxyd ohne so extrem starke Trocknung beobachten, und am schönsten bei As_2O_3.

Alle diese Erscheinungen zeigen mit grosser Deutlichkeit, dass die sogenannten einfachen Stoffe komplex sind und dass, wenn die Körper sich nicht schon von Natur langsam ins innere Gleichgewicht setzen, die intensive Trocknung die Geschwindigkeit der inneren Umwandlungen so stark verzögern kann, dass bei Anwendungen gewisser experimenteller Massnahmen die Komplexität zutage tritt.

In den genannten Beispielen, bei denen durch fraktionierte Destillation eine Fraktion mit anomal niedrigem Dampfdruck und mit einem stark erhöhten Schmelzpunkt erhalten wurde, hat man es nach den genannten neueren Anschauungen mit Zuständen zu tun, die ausserhalb des inneren Gleichgewichtes liegen und gestörte Zustände genannt werden können. Abhängig von der Art des Stoffes und von dem Trocknungsgrad stellt sich nach kurzer oder längerer Zeit wieder inneres Gleichgewicht ein und der Endzustand ist erreicht, wovon oben gesprochen wurde. Dieses genügt um zu zeigen, dass die Bemerkungen Bodensteins unser Problem nicht berühren.

Amsterdam, Laboratorium der allg. und anorg. Chemie der Universität.
November 1934.

Zur Theorie des Verbrennungsprozesses. III[1]).

Von

N. Semenoff.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 11. 34.)

Die kettentheoretische Deutung der Erscheinung der unteren und oberen Entflammungsgrenzen der Oxydationsgasreaktionen führt bekanntlich zu dem Schluss, dass die Lage dieser Grenzen nicht von der Zahl der die Kette initiierenden Anfangszentren abhängt (Abschn. 1). Es zeigt aber die Analyse der experimentellen Ergebnisse von NALBANDJAN, DUBOWITZKY und MELVILL, sowie auch die Untersuchung älterer Angaben über die Einwirkung von NO_2-Spuren auf die Entflammungsgrenzen, dass bei einer künstlichen Vergrösserung der Zahl der Anfangszentren (photochemisch, durch Ionisation oder durch die Beimengung von H- oder O-Atomen) die Entflammungsgrenzen ausgedehnt werden (die untere Grenze wird kleiner, die obere grösser), so dass das Entflammungsgebiet sich verbreitet, und zwar um so stärker, je grösser die Zahl der künstlich erzeugten Anfangszentren ist. Verschiedene Zentren sind verschieden effektiv; am effektivsten sind die O-Atome. Unveröffentlichte Daten von NALBANDJAN zeigen, dass das Gemisch $2\,H_2 + O_2$, bei genügend grosser Konzentration der O-Atome und, falls der Druck eine gewisse untere Grenze (die von der Grössenordnung von einigen Zentimetern Hg ist) übertrifft, während 0·1 Sekunde bei der Wandtemperatur 15° bis 20° und bei der Temperatur der Verbrennungszone nicht über 150° C verbrennt (Abschn. 2).

Alle diese Tatsachen, die der alten Theorie widersprechen, finden eine einfache Erklärung, falls man zu den Grundvorstellungen der Kettentheorie neue Voraussetzungen über die erhöhte Verzweigung der Ketten bei ihrer Wechselwirkung hinzufügt (Abschn. 3). Diese Hypothese erlaubt, der Erscheinung der Funkenzündung explosiver Gemische eine neue Erklärung zu geben, welche viele Tatsachen aufklärt, die nicht in den Rahmen der früheren Wärmetheorie der Funkenzündung hineinpassten (Abschn. 4). Dasselbe gilt wahrscheinlich auch für die Erscheinung der Fortpflanzung der Flamme (Abschn. 5).

---

[1]) Die erste Arbeit unter demselben Titel wurde im Jahre 1928 in Z. Physik **48** (1928) 571 veröffentlicht. Dort wurde zum erstenmal die Kettentheorie der Entflammung formuliert und mathematisch die alte Wärmetheorie derselben begründet. Die zweite Arbeit unter demselben Titel wurde in J. physic. Chem. (russ.) **4** (1933) gedruckt. Dort wurde auf Grund des Begriffes über die entarteten Explosionen [Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 464] die kombinierte thermische Kettentheorie der Entflammung formuliert.

1. Ein kurzer Rückblick auf die Kettentheorie der nichtstationären Reaktionen.

Unter den Oxydationsreaktionen in der Gasphase sind sehr viele Fälle vorhanden, wo bei einer sehr kleinen Änderung irgendwelchen Parameters des Systems (z. B. des Druckes, der Temperatur, der Gefässdimensionen) die Reaktion einen sehr scharfen Übergang von dem praktisch völligen Fehlen der chemischen Umwandlung in einen recht raschen, oft sogar explosiven Prozess erleidet. In diesen Fällen ist die Wärmetheorie der Explosion nicht anwendbar, und wir haben hier, wie dies von Semenoff und Hinshelwood gezeigt wurde, mit Kettenreaktionen zu tun, wo die Ketten sich verzweigen können.

In diesen Fällen ist die Geschwindigkeit der Reaktion

$$w = n_0/(\beta - \delta), \tag{1}$$

wo n_0 die Anzahl der sich pro Sekunde durch die Wärmebewegung bildenden Anfangszentren ist, β die Wahrscheinlichkeit des Abbruches und δ die Wahrscheinlichkeit der Verzweigung der Kette auf einem gegebenen Gliede derselben. Wenn n_0 sehr gering ist und $\beta > \delta$, so kann die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch gleich Null werden. Bei $\beta = \delta$ wird die Reaktionsgeschwindigkeit w unendlich, wie klein auch n_0 wäre. Zwecks Aufklärung der Frage, was nun passieren wird, falls $\delta > \beta$ ist, werden wir die Differentialgleichung betrachten, welche die Änderung der Konzentration n der aktiven Zentren während der Reaktionsentwicklung beschreibt.

Wie Semenoff[1]) und Bursian und Sorokin[2]) gezeigt haben, wird diese Gleichung folgenderweise beschrieben:

$$dn/dt = n_0 - (g - f)n, \tag{2}$$

wo $f = \delta/\Delta\tau$, $g = \beta/\Delta\tau$, wobei $\Delta\tau$ die Zeit der Entwicklung eines Kettengliedes ist. Wenn man n kennt, ist es leicht, die Reaktionsgeschwindigkeit w nach der Formel $w = n/\Delta\tau$ zu berechnen. Indem wir die Gleichung (2) integrieren, erhalten wir

bei $g > f$ oder $\beta > \delta$

$$n = [n_0/(g-f)](1 - e^{-(g-f)t}) \quad \text{und} \quad w = [n_0/(\beta - \delta)](1 - e^{-(\beta-\delta)t/\Delta\tau}), \tag{3}$$

bei $f > g$ oder $\delta > \beta$

$$n = [n_0/(f-g)](e^{(f-g)t} - 1) \quad \text{und} \quad w = [n_0/(\delta - \beta)](e^{(\delta-\beta)t/\Delta\tau} - 1). \tag{4}$$

Wenn bei $\delta > \beta$ die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zunahme von t dem oben erwähnten Grenzwert (1) zustrebt, so geht bei $\delta > \beta$

---

1) Semenoff, Z. Physik **48** (1928) 571. Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 464.

2) Bursian und Sorokin, Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 247.

die Reaktionsgeschwindigkeit gegen ∞, und dies um so schneller, je grösser die Differenz $\delta - \beta$ ist.

Eine derartige Theorie war imstande, nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ eine ganze Reihe von recht merkwürdigen Tatsachen zu erklären, welche mit der Temperatur der Selbstentflammung in Sauerstoffgemischen mit: Schwefeldämpfen, Phosphordämpfen, PH_3, CS_2, COS, H_2, CO und vielen anderen Stoffen zusammenhängen[1]). Dazu gehören auch die Erscheinungen der unteren und oberen Entflammungsgrenzen, der Beeinflussung dieser Grenzen durch Temperatur, Gefässdurchmesser, Beimengungen sowohl inerter auch aktiver Gase usw.

Die Kurve 1 der Fig. 1 veranschaulicht das Explosionsgebiet des Gemisches $2\,H_2 + O_2$. Dieses Gebiet ist scharf durch die untere (p_1) und obere (p_2) Entflammungsgrenze begrenzt. Bei $p > p_1$ und $p < p_2$ geht sie schneller vor sich, und zwar um so schneller, je weiter von diesen beiden Grenzen der von uns gewählte Druck ist (d. h. in der Mitte der Halbinsel).

Es soll besonders die Tatsache beachtet werden, dass schon ein Anfangszentrum genügt, damit bei der Bedingung $\delta > \beta$ die Reaktionsgeschwindigkeit früher oder später recht grosse Werte erreichen könnte. Unter der Annahme, dass δ und β Funktionen des Zustandes des Systems sind, aber von der Anzahl der Anfangszentren n_0 nicht abhängen, behaupten wir hiermit, dass die Grösse der Grenzen p_1 und p_2 bei der Veränderung der Zahl n_0 sich nicht ändern müssen.

2. Experimentelle Daten über den Einfluss der Anzahl der Anfangszentren auf die Entflammungsgrenzen.

Wenn man die am Schluss des vorhergehenden Absatzes ausgesprochene theoretische Ableitung in der ersten Näherung als genügend richtig betrachten kann, zeigt eine sorgfältige Analyse doch eine beträchtliche Diskrepanz zwischen dem Versuch und der Theorie. Man kann die Versuche unter solchen speziellen Bedingungen anstellen, dass die Anzahl der durch Licht oder elektrische Entladung oder durch spezielle Beimengungen künstlich gebildeten Anfangszentren gegenüber derjenigen Anzahl, welche die Wärmebewegung erreicht, vielmals vergrössert werden kann. Dabei wird die Diskrepanz zwischen dem Versuch und der Theorie ganz offensichtlich.

---

[1]) SCHANTAROWITSCH hat neulich gezeigt, dass das Gemisch $SiH_4 + O_2$ sich ähnlich verhält. Speziell existiert in diesem Gemisch eine scharf ausgeprägte obere Entflammungsgrenze (noch nicht veröffentlichte Daten).

Es ist z. B. längst bekannt, dass eine geringe Beimengung von Ozon das Entflammungsgebiet des Phosphordampfes im Sauerstoff beträchtlich verbreitert (die untere Grenze erniedrigt und die obere erhöht). In derselben Weise verbreitert auch eine sehr kleine Beimengung von NO_2 (etwa 0·1%) das Entflammungsgebiet des Gemisches von CO_2 oder H_2 mit Sauerstoff.

Diese Erscheinung tritt am offensichtlichsten in den Versuchen von Dubowitzky und Nabaldjan[1]) und Melvill[2]) zutage. Die zwei ersten Verfasser demonstrierten die Verbreiterung des Entflammungsgebietes des Gemisches $2\,H_2 + O_2$ unter der Wirkung erstens des atomaren Wasserstoffes (siehe die Kurve 2 der Fig. 1) und zweitens unter der Wirkung der Ionisation. Im ersten Falle wurde in das Röhrchen, wo der atomare Wasserstoff unter niedrigem Druck auf gewöhnlichem Wege erhalten wurde, ein Gemisch eingelassen (die Entladung wurde vorher ausgeschaltet), in dem zweiten strömte das Gemisch kontinuierlich durch das erwärmte Gefäss und wurde beim Eingang durch eine elektrodenlose Entladung ionisiert. Melvill hat die Wirkung der Anfangszentren (die durch Beleuchtung des Gemisches von Phosphin und Sauerstoff gebildet waren) neben der oberen Grenze der Entflammung untersucht, wobei er gezeigt hat, dass mit der Zunahme der Konzentration der Anfangszentren der obere Grenzdruck beträchtlich wächst. Er hat bewiesen, dass diese Zunahme durch die Änderung der Gefässoberfläche nicht erklärt werden kann, wie dies in den analogen Versuchen von Hinshelwood und Clusius[3]) im Zusammenhang mit der unteren Entflammungsgrenze in demselben Gemisch der Fall ist.

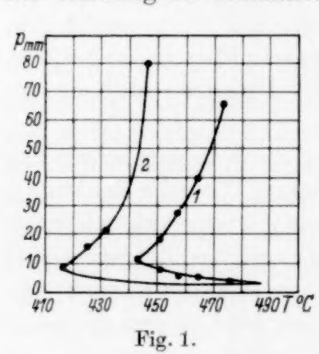


Fig. 1.

Besonders deutlich zeigte sich die Wirkung einer grossen Konzentration der Anfangszentren in den noch nicht veröffentlichten Daten von Nabaldjan und Rudoj. Nabaldjan, der dieselbe Methodik wie die oben erörterte anwendete (mit dem Unterschiede, dass der atomare Wasserstoff durch atomaren Sauerstoff ersetzt wurde), hat die Verbrennung des Gemisches von $2\,H_2 + O_2$ bei Zimmertemperatur

[1]) Dubowitzky u. Nabaldjan, Trans. Faraday Soc. **29** (1933) 606. [2]) J. chem. Physics, November 1934. [3]) Hinshelwood und Clusius, Proc. Roy. Soc. London **129** (1930) 589.

beobachtet und RUDOJ sogar bei der Temperatur der flüssigen Luft. Die Reaktion geht entweder ohne irgendwelches sichtbares Leuchten vor sich, oder aber mit einer schwachen Luminescenz und dauert 0·1 Sekunde. Die Temperatur des Gases steigt während der Reaktion nicht höher als 100° bis 150°, wie dies aus den Angaben des Membranmanometers folgt.

Ähnliche Resultate wurden auch mit dem Gemisch von CO mit Sauerstoff erhalten, wobei dort die Reaktion 0·5 Sekunden dauerte und mit einer noch kleineren Erwärmung verbunden ist. Bei der gegebenen Anzahl der Anfangszentren existiert eine bestimmte untere Grenze des Gemischdruckes, unterhalb derer es keine Merkmale der Reaktion gibt. Es sei beachtet, dass die Anzahl der durchreagierten Moleküle des Gemisches immer um mehrere zehn Male die Anzahl der Sauerstoffatome übersteigt[1]).

Auf diese Weise gelingt es bei der Temperatur, welche der Zimmertemperatur nahe ist, eine nichtstationäre Kettenreaktion bei genügend grosser Anzahl von Anfangszentren (z. B. der Atome O) zu verwirklichen. Bei einer kleinen Anzahl derselben Atome O, welche durch die Beleuchtung des Gemisches $2\,H_2 + O_2$ mit kurzwelligen Ultraviolettstrahlen erhalten werden, hat KISTIAKOWSKY[2]) keine Kettenentwicklung beobachtet, sondern nur die Tatsache, dass der ursprünglich erhaltene O-Atom mit H_2 reagiert. HARTECK, der ebenfalls mit grosser Konzentration der O-Atome (welche in der Entladung erhalten wurden) arbeitete, aber dafür mit kleinen Drucken, die viel niedriger lagen als diejenigen kritischen Drucke, welche von NABALDJAN gefunden wurden, hat ebenfalls keine Entwicklung der Ketten beobachtet. HARTECK weist darauf hin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Atome von O mit H_2 bei tiefer Temperatur sehr gering ist. Anscheinend findet die Reaktion nur in einem von 10^6 Zusammenstössen $O + H_2$ statt. Diese Beobachtung widerspricht nicht den Daten von NABALDJAN, da letzterer die Reaktion nur bei den Gemischdrucken von der Grössenordnung einiger Zentimeter Hg beobachtete. Diese Reaktion dauerte, wie schon erwähnt, 0·1 Sekunde. Während dieser Zeit stösst jedes O-Atom mit H_2 10^8mal zusammen. Im Laufe von 0·1 Sekunde kann sich also eine lange Kette entwickeln, insbesonders, wenn man die Möglichkeit der Verzweigung berücksichtigt.

[1]) Bei der erwähnten Bedingung geht die Reaktion nicht bis zum Ende vor sich. Im Falle der Oxydation von CO verbrennen nur 5 bis 10% des Ausgangsgemisches. [2]) KISTIAKOWSKY, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 1868.

3. Die Hypothese der Kettenwechselwirkung.

Die einfachste Annahme, welche die Diskrepanz zwischen der Kettentheorie und den im Absatz 2 dargestellten Versuchsdaten beseitigt, wurde kurz von SEMENOFF[1]) angegeben. Es wurde die Hypothese ausgesprochen, dass die Ketten aufeinanderwirken können, d. h. dass bei dem Zusammenstoss zweier aktiver Zentren die Wahrscheinlichkeit der Verzweigung steigt. In der oben zitierten Arbeit wurde ein Schema angegeben, welches den Mechanismus einer derartigen Verzweigung illustriert.

Die Hypothese der Kettenwechselwirkung führt zu einer Grundgleichung für die Konzentration der aktiven Zentren, welche sich von der Gleichung (2) durch das Ergänzungsglied $f_1 n^2$ unterscheiden. D. h.

$$dn/dt = n_0 - (g-f)n + f_1 n^2. \tag{5}$$

Da das Zusammentreffen zweier aktiver Zentren ein verhältnismässig wenig wahrscheinliches Ereignis ist, so wird das Glied $f_1 n^2$ in der Mehrzahl der Fälle viel kleiner sein als die Glieder gn, fn und die Differenz $n(g-f)$. Dabei bleibt die alte Theorie in Kraft. In denjenigen Spezialfällen, wenn n_0 sehr gross ist oder wenn $g-f$ nahe 0 ist, wird jedoch die Rolle des Gliedes $f_1 n^2$ recht merklich.

Uns werden nur die Fragen nach der Verbreiterung der Entflammungsgrenzen interessieren, d. h. diejenigen Fälle, in denen eine grosse Anzahl der Anfangszentren das Gas unter denjenigen Bedingungen entzünden, bei welchen die Entflammung bei kleinem n_0 nicht vor sich geht. Dabei wird, wie wir wissen, $g-f>0$, d. h. wir können annehmen $(g-f)n = g_1 n$ (wo $g_1>0$) und die Gleichung (5) in der Gestalt

$$dn/dt = n_0 - g_1 n + f_1 n^2 \tag{5'}$$

schreiben. Dabei wird $g_1 = \beta_1/\Delta\tau = (\beta-\delta)/\Delta\tau$, $f_1 = \delta_1/\Delta\tau$ und $w = n/\Delta\tau$.

Die Bedingung $\beta_1 = \beta - \delta = 0$ bestimmt die Grenzen der Selbstentflammung des Gemisches (wenn die Anzahl der infolge der Wärmebewegung natürlich auftretenden Anfangszentren wie gewöhnlich sehr gering ist). Bei einer grossen Anzahl von Anfangszentren können die Entflammungsgrenzen durch diejenige Bedingung bestimmt werden, dass bei einem gewissen $n_0 > a$ die Gleichung (5') keine stationäre Lösung bei $t \to \infty$ gibt. Die Bedingung der Stationarität ist:

[1]) SEMENOFF, Phys. Z. d. Sowjetunion 1 (1932) 725. Siehe auch KOKOTSCHASCHWILI, Z. physik. Chem. (B) 23 (1933) 431.

$(dn/dt)_{t=\infty}=0$. Dabei wird die stationäre Konzentration aktiver Zentren durch die Gleichung $n_0-g_1n+f_1n^2=0$, d. h.

$$n=(g_1-\sqrt{g_1^2-4f_1n_0})/2f_1 \tag{6}$$

bestimmt werden.

Diese Lösung ist bei $4f_1n_0>g^2$ unmöglich.

So werden die Grenzen der Stationarität oder, anders gesagt, die Entflammungsgrenzen durch die Gleichung

$$n_0=g_1^2/4f_1=\beta_1^2/4\delta_1\Delta\tau=(\beta-\delta)^2/4\delta_1\Delta\tau \tag{7}$$

bestimmt.

Wie wir sahen, werden die oberen und unteren Entflammungsgrenzen durch die Bedingung $\beta-\delta=0$ bestimmt. Bei der Erhöhung des Druckes über die obere Grenze nimmt $\beta-\delta$ mit dem Druck zu, bei der Erniedrigung unter die untere Grenze wächst $\beta-\delta$ mit der Abnahme des Druckes. Je grösser aber $\beta-\delta$ ist, desto mehr muss man die Grösse n_0 künstlich erhöhen, damit man eine Entflammung hervorruft.

Daraus ist es klar, dass bei der Zunahme von n_0 die obere Grenze zunimmt, die untere abnimmt und das Entflammungsgebiet sich verbreitert. Dies war auch zu beweisen.

Hier soll beachtet werden, dass man die Anfangszentren künstlich auf zwei Wegen bilden kann:

1. Wir können sie ununterbrochen im Laufe der Reaktion bilden, wie dies z. B. Melvill getan hat. In diesem Falle bleibt noch die oben dargelegte Berechnung in Kraft und die Bedingung der Entflammung wird durch die Gleichung (7) bestimmt.

2. Wir können eine grosse Konzentration N der Anfangszentren im Moment $t=0$ schaffen und sodann im Laufe der Reaktion künstlich keine neue Zentren produzieren. In diesem Falle wird die Gleichung (5′) durch die folgende ersetzt:

$$dn/dt=-g_1n+f_1n^2, \tag{8}$$

wobei bei $t=0$ $n=N$ ist.

Es ist leicht zu sehen, dass bei $-g_1N+f_1N^2<0$ die Anzahl der aktiven Zentren mit der Zeit fallen wird und bei $-g_1N+f_1N^2>0$ ununterbrochen steigen wird. Die Entflammungsbedingung wird also in diesem Falle folgende:

$$N\geqslant g_1/f_1=(\beta-\delta)/\delta_1. \tag{9}$$

Qualitativ führen die beiden Typen der Bildung der Anfangszentren zu einem gleichen Resultat der Verbreiterung der Entflammungsgrenzen, quantitativ werden die Entflammungsbedingungen durch verschiedene Formeln (7) und (9) dargestellt.

Zum Schluss dieses Abschnittes möchte ich noch darauf hinweisen, dass nicht alle Ketten aufeinander gleich wirken, sogar wenn sie in ein und demselben Gemisch entwickelt werden. Die Wasserstoffatome bilden anscheinend (wie dies Lavin, Harteck u. a. gezeigt haben) in Gemischen von $2\,H_2 + O_2$ Ketten vom folgenden Typus:

$$H + O_2 = HO_2;\; HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H.$$

In diesem Falle ist das Wassersuperoxyd ein primäres Reaktionsprodukt. Diese Ketten wirken anscheinend schwach aufeinander, da es Nabaldjan nicht gelungen ist, durch Erzeugung einer recht grossen Anfangskonzentration von H-Atomen die Entflammung eines Knallgasgemisches bei Zimmertemperatur zu erhalten. Die O-Atome bilden anscheinend Glieder von einem anderen Typus, welche gut wechselwirken und Wasser (nicht Wassersuperoxyd) als ein primäres Produkt bilden. Diese Tatsache wurde unmittelbar von Rudoj gefunden, welcher beim Durchführen der Verbrennungsreaktion des Knallgasgemisches unter der Wirkung der Sauerstoffatome in einem in die flüssige Luft eingetauchten Gefäss und durch die nachfolgende Analyse der auf den Wänden kondensierten Reaktionsprodukte nachgewiesen hat, dass sie aus 98% Wasser und nur aus 2% Wasserstoffsuperoxyd bestehen. Gemäss der Voraussetzung von Semenoff entwickeln sich die Sauerstoffketten folgenderweise:

$$O + H_2 = H_2O^*;\; H_2O^* + O_2 = H_2O + O + O.$$

Das angeregte Wassermolekül H_2O^* verliert anscheinend leicht seine Energie beim Übergang auf das niedrige Anregungsniveaus H_2O'. Dabei bricht die Kette ab. Wenn jedoch zwei Moleküle $H_2O' + H_2O'$ zusammentreffen, so können sie sich in $H_2O^* + H_2O$ umwandeln, und auf diese Weise erniedrigt die Wechselwirkung der aktiven Zentren die Wahrscheinlichkeit des Abbruches.

4. Entflammung durch Funken und durch lokale Erwärmung.

Es ist bekannt, dass man durch Funken ein Explosionsgemisch bei einer beliebigen Temperatur anzündet, wenn der Druck einen gewissen Grenzwert p^* übertrifft, welcher um so höher ist, je kleiner die Intensität des Funkens und je tiefer die Temperatur.

Eingehendere Versuche, welche von Gorchakov und Lavrov[1] durchgeführt waren, haben jedoch gezeigt, dass die Erscheinung der oberen Grenze in der Nähe der Temperatur der Selbstentflammung

[1]) Gorchakov und Lavrov, Acta Physicochimika URSS 1 (1934) 139.

des Knallgasgemisches sowie bei der Entflammung durch Funken kleine Intensität beobachtet werden kann. Bei einem noch höheren Druck wurde eine dritte Grenze beobachtet, wo das Gemisch sich wiederum entflammt. Fig. 2 (Kurve 2 bis 5) veranschaulicht eine Kurvenschar der Entflammung des Knallgasgemisches durch Funken von verschiedener Intensität bei verschiedenen Temperaturen. Als Ursache der Entflammung des Knallgasgemisches durch einen Funken wurde gewöhnlich die im Funken entwickelte Wärme angesehen, welche die Nachbarschichten des Gases bis zu der Temperatur der Entflammung erwärmte. Die Daten der Fig. 2 widersprechen dieser Erklärung nicht, insofern die Temperatur der Selbstentflammung mit

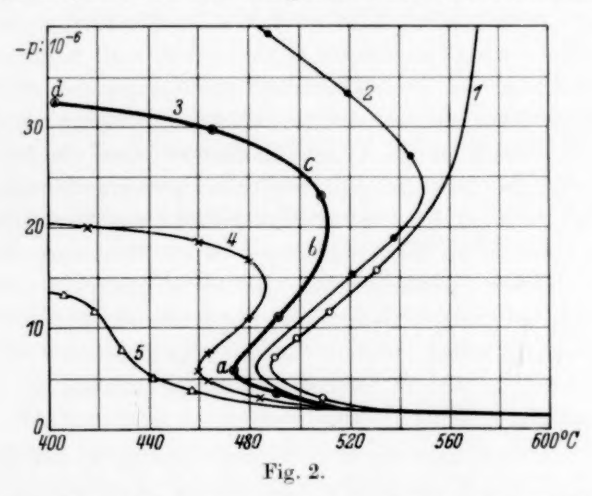


Fig. 2.

dem Druck im Gebiet der oberen Grenze wächst. Jedoch hat derselbe Gorchakov eine Reihe weiterer Versuche angestellt, welche die Wärmetheorie unter einen ernsten Zweifel stellen. Er hat gezeigt, dass die dritte Entflammungsgrenze (siehe die Teile ab der Kurven) sich bei einer nicht grossen Verdünnung des Gasgemisches durch ein inertes Gas, z. B. Argon, erniedrigt (die Grenze wird durch den Partialdruck des Knallgasgemisches bestimmt). Auf diese Weise erleichtert die Verdünnung durch das inerte Gas die Entflammung, während gemäss der Wärmetheorie die Anwesenheit des die Wärmekapazität des Systems vergrössernden inerten Gases gerade umgekehrt wirken müsste.

In ihrer ursprünglichen Form konnte die Kettentheorie die Entflammung durch Funken nicht erklären, insofern ihre Entflammungs-

bedingungen von der Anzahl der Anfangszentren nicht abhängen. Wesentlich anders steht die Sachlage bei der Berücksichtigung der Kettenwechselwirkung. Im Gebiet, wo der Funken überspringt, bildet sich eine kolossale Konzentration der Anfangszentren, die um so grösser ist, je grösser die Energie des Funkens. Dabei verbreitern sich, wie wir dies schon in dem vorhergehenden Absatz gezeigt haben, die Entflammungsgrenzen, was eben den Teil *cd* der Kurve der Fig. 1 erklärt[1]).

Was nun den Hauptteil *ab* der Kurven anbetrifft, so muss man bei der Erklärung ihrer Bedeutung folgende zwei Umstände berücksichtigen. 1. Mit der Erhöhung des Druckes wird der Funken mehr kondensiert und 2. die Diffusion der durch den Funken hervorgerufenen Anfangszentren wird gehemmt. Beides führt zum Schluss, dass die Konzentration N der Anfangszentren im Gebiet des Funkens mit der Zunahme des Druckes wächst. Wenn die Abnahme der Grösse $\beta-\delta$ mit dem Drucke des Gases langsamer wird als die Zunahme von N, so wird die Bedingung (9) bei jedem p wahrgenommen, welches grösser als p_1^* ist (p_1^* wird selbstverständlich bei verschiedenen Temperaturen verschieden sein). Dadurch wird nicht nur der Teil *ab* der Kurve erklärt, sondern auch der oben erwähnte Einfluss der Verdünnung des inerten Gases auf die dritte Entflammungsgrenze: Die Beimengung eines inerten Gases erniedrigt die Diffusion der aktiven Zentren aus dem Gebiet des Funkens, was N vergrössert und dadurch die Grenze p_1^* verkleinert.

Es sei beachtet, dass der Wärmemechanismus bei der Entzündung des Gemisches durch die lokale Erwärmung kaum gültig sein kann. Dies folgt z. B. aus den Versuchen von RITCH, BROWN und MUIR[2]), welche die Entflammung des Gemisches des Schwefelkohlenstoffes mit Sauerstoff (bei Zimmertemperatur) durch einen erwärmten Wolframfaden beobachtet haben. Bei der Verdünnung des Gemisches durch ein inertes Gas wurde die Entflammungsgrenze erniedrigt, was vom Standpunkt der Wärmetheorie nicht erklärt werden kann.

---

[1]) Es sei übrigens betont, dass im Gebiete eines sehr grossen Überschusses einer der Komponenten die obere Grenze bei der Entflammung des Funkens auch bei Zimmertemperatur beobachtet wird, wie dies BESTSCHASTNII am Beispiel des Methans mit Luft gezeigt hat (noch nicht veröffentlichte Daten). [2]) RITCH, BROWN und MUIR, Proc. Roy. Soc. London **137** (1932) 511.

5. Die Fortpflanzung der Flamme.

Als einzige einigermassen anerkannte Theorie der Fortpflanzung der Flamme erscheint die Wärmetheorie von LE CHATELIER. Gemäss LE CHATELIER und seinen Anhängern erwärmt die Zone der Flamme durch die Wärmeleitfähigkeit die Nachbarschichten des Gases bis zu der Temperatur der Selbstentzündung. Nach der Entflammung erwärmt diese Schicht die andere usw. Die Verbrennungszone verbreitert sich also mit einer bestimmten Geschwindigkeit. Ein derartiger Verbrennungsprozess ist aber kaum immer richtig. Es scheint recht wahrscheinlich, dass wir in einigen Fällen die Fortpflanzung einer „kalten Flamme" realisieren können. Wir haben schon die Versuche von NABALDJAN und RUDOJ über die „kalte" Verbrennung der Gemische $2\,H_2 + O_2$ und insbesonders von $2\,CO + O_2$ unter der Wirkung des atomaren Sauerstoffes erwähnt. Im letzten Falle gelang es, eine langsame Fortpflanzung der Flamme zu beobachten, welche mit der Verbrennung von nur 5% des Gemisches verbunden ist. Dabei zeigen sowohl die Berechnung als auch die vorläufigen Messungen des Druckes am Membranmanometer, dass die Temperatur der Flammenzone kaum die Temperatur der Selbstentflammung des Gemisches $2\,CO + O_2$ übersteigt, was selbstverständlich die Möglichkeit des thermischen Mechanismus der Verbrennung ausschliesst.

Die Wechselwirkung der Ketten kann dagegen leicht die Fortpflanzung der kalten Flammen erklären. In der Tat haben wir in der Zone der Verbrennung (wenn auch einer „kalten") eine sehr grosse Konzentration von aktiven Zentren. Durch die Diffusion geht ein Teil der letzteren in die Nachbarschicht über, wobei er dort eine Anfangskonzentration bildet, welche für die kalte Entflammung hinreichend ist.

Wir sehen, dass die Hypothese der Kettenwechselwirkung neue Möglichkeiten der Kettentheorie eröffnet, qualitativ den ganzen Fragenkomplex, der mit der künstlichen Entflammung und Fortpflanzung der Flamme verknüpft ist, zu erklären. Die weiteren Bestrebungen müssen auf die mathematische Formulierung der Theorie und ihre strenge quantitative Kontrolle des Versuchsmaterials gerichtet werden.

Leningrad, Institut für Chemische Physik.

Eine weitere Entwicklung der Theorie der entarteten Explosionen.

Von

N. Semenoff.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 12. 34.)

Theoretisch ist es leicht zu zeigen, dass die symmetrischen S-förmigen Kurven, die für die Kinetik mehrerer chemischer Reaktionen so typisch sind, aus der Theorie der entarteten Explosion abgeleitet werden können, unter der Voraussetzung, dass die Verzweigungswahrscheinlichkeit δ und die Wahrscheinlichkeit des Kettenabbruches β nicht von der Konzentration der Ausgangsstoffe abhängen. Einen anderen Kurventypus erhält man unter der Voraussetzung der Wechselwirkung der Ketten. In diesem Fall verläuft die Reaktion desto schneller und bei um so niedrigerer Temperatur, je mehr Anfangszentren künstlich oder durch die Wärmebewegung erzeugt werden. In Abhängigkeit von der grösseren oder kleineren Verzweigungswahrscheinlichkeit der Ketten bei ihrer Wechselwirkung erhält die kinetische Kurve eine verschiedene Form. Insbesondere kann sie dem monomolekularen Gesetz oder dem Gesetz nullter Ordnung sehr nahe sein. Im letzten Fall hängt die Reaktionsgeschwindigkeit bis auf 50 bis 60% der Umwandlung nicht von der Menge des abreagierten Stoffes ab. Es verändert sich aber diese konstante Reaktionsgeschwindigkeit mit der Änderung der Anfangskonzentration des reagierenden Stoffes. Es wird hier eine Reihe experimenteller Daten angeführt, wo die Reaktionskinetik gerade derartigen Gesetzen gehorcht. Es wird die Hypothese aufgestellt, dass viele monomolekulare Reaktionen auch zu solchen nichtstationären Prozessen vom Typus der entarteten Explosion gehören.

1. Kinetik der „entarteten Explosion".

In einer kurzen Notiz[1]) habe ich gezeigt, dass eine sehr grosse Anzahl von Oxydationsreaktionen und von Zersetzungsreaktionen der Klasse der nichtstationären Prozesse vom Typus „der entarteten Explosion"[2]) zugezählt werden müssen. Dabei drückt sich die Menge x des durchreagierenden Stoffes und die Reaktionsgeschwindigkeit w als Funktion der Zeit durch die folgenden Formeln aus:

$$\xi = \frac{x}{p_0} = \frac{1}{1 + e^{-\varphi\theta}}, \quad (1) \qquad w = \frac{dx}{dt} = \frac{p_0 \varphi e^{-\varphi\theta}}{(1 + e^{-\varphi\theta})^2}. \quad (2)$$

Hier bedeutet p_0 die Anfangskonzentration oder den Druck der reagierenden Gase, θ die nach beiden Seiten vom Moment, wenn die

[1]) Phys. Z. d. Sowjetunion **4** (1933) 906. Siehe auch KOWALSKY, S. 723.
[2]) SEMENOFF, Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 464.

Geschwindigkeit das Maximum erreicht, abgelesene Zeit ($\theta = 0$ bei $x = p_0/2$) und φ den einzigen Parameter, welcher die Eigenschaften des chemischen Systems und seines Zustandes (Temperatur, Druck usw.) charakterisiert. Wir können die Formel (2) folgendermassen schreiben:

$$w = \varphi \, p_0 \, \xi (1 - \xi) = \varphi \, x (p_0 - x)/p_0. \tag{3}$$

In dieser Gestalt ist die kinetische Gleichung derjenigen ähnlich, welche bei der Autokatalyse durch Endprodukte besteht. Diese Ähnlichkeit hängt aber nicht mit dem Wesen der Sache zusammen, sobald in allen diesen Reaktionen direkte Versuche auf das Fehlen irgendwelcher beträchtlichen katalytischen Wirkung der Endprodukte hinweisen. In meiner Notiz[1]) habe ich die Ableitung der oben erwähnten Formeln nicht angegeben. Diese Ableitung beruht auf der Annahme, dass die Wahrscheinlichkeit β des Abbruches und die Wahrscheinlichkeit δ der Verzweigung der Kette auf dem gegebenen Gliede von der Konzentration der Ausgangsprodukte unabhängig ist. Sobald für die Entwicklung ein und desselben Kettengliedes immer die gleiche Zahl der Zusammenstösse des aktiven Zentrums mit den Ausgangsstoffen erforderlich ist, scheint eine derartige Annahme recht natürlich zu sein. Wenn aber ein Abbruch oder die Verzweigung der Kette mit einem Dreierstoss zusammenhängt, oder mit der Wirkung der Wände, so wird die Unabhängigkeit β und δ von der Konzentration der Ausgangsstoffe, streng genommen, nur in denjenigen Fällen stattfinden, wenn die Reaktion ohne Änderung des Gesamtdruckes der Gase vor sich geht (auch einschliesslich der Produkte).

Der nichtstationäre Gang der Reaktion tritt auf, wenn $\delta > \beta$. In unserem Falle haben wir also $\delta - \beta > 0$. Bekanntlich[1]) hat die Gleichung, welche die zeitliche Zunahme der Konzentration n von aktiven Zentren bestimmt, folgende Gestalt:

$$dn/dt = n_0 + (\delta - \beta) n / \Delta\tau. \tag{4}$$

Hier ist n_0 die Anzahl der pro Sekunde durch die Wärmebewegung erzeugten Anfangszentren der Kette, $\Delta\tau$ die Zeit der Entwicklung eines Kettengliedes. Diese Zeit wird mit der Abnahme der Konzentration der Ausgangsprodukte zunehmen, und zwar nach dem Gesetze:

$$\Delta\tau = \Delta\tau_0 / (1 - (x/p_0)), \tag{5}$$

---

[1]) Semenoff, N., Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 464. Bursian und Sorokin, Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 247.

wo $\Delta\tau_0$ die Zeit der Entwicklung der Kettenglieder bei der Anfangskonzentration p_0 ist.

Insofern die Grösse n_0 bei nicht sehr kleinem t viel kleiner als $(\delta-\beta)n$ ist, können wir angenähert die Gleichung (4) in der Gestalt schreiben:

$$dn/dt = (\delta-\beta)n/\Delta\tau. \tag{6}$$

Indem wir die Variable x anstatt t einführen und bedenken, dass die Reaktionsgeschwindigkeit $w = dx/dt = n/\Delta\tau$ ist[1]), erhalten wir

$$\frac{dn}{dx}\frac{dx}{dt} = \frac{dn}{dx}\frac{n}{\Delta\tau} = \frac{\delta-\beta}{\Delta\tau} n \quad \text{oder} \quad \frac{dn}{dx} = \delta - \beta \tag{7}$$

und

$$n = N + (\delta-\beta)x, \tag{8}$$

wo N die Anfangskonzentration der aktiven Zentren ist, d. h. unter gewöhnlichen Bedingungen eine im Vergleich mit $(\delta-\beta)x$ kleine Grösse. Es wird also $n = (\delta-\beta)x$ und die Reaktionsgeschwindigkeit gleich

$$w = \frac{n}{\Delta\tau} = \frac{\delta-\beta}{\Delta\tau_0} x\left(1-\frac{x}{p_0}\right) = \frac{\varphi}{p_0} x(p_0-x) = \varphi p_0 \xi(1-\xi), \tag{9}$$

wo $\varphi = (\delta-\beta)/\Delta\tau_0$.

Auf diese Weise bekommen wir die theoretische Ableitung der Formel (3) und folglich auch der Formeln (2) und (1).

2. Kinetik der „entarteten Explosion“ bei der Berücksichtigung der Kettenwechselwirkung.

In der vorhergehenden Arbeit habe ich gezeigt[2]), dass man den Ketten anscheinend die Eigenschaft einer gegenseitigen Wechselwirkung zuschreiben kann. Bei der Wechselwirkung aktiver Zentren wächst die Möglichkeit der Verzweigung. Deshalb ist sogar bei der Bedingung $\delta < \beta$ oder $\delta - \beta < 0$[3]) der nichtstationäre Gang der Reaktion möglich, wenn durch die künstliche Erzeugung (Licht, Entladung usw.) die Anzahl der Anfangszentren beträchtlich zunimmt. In diesem Falle haben wir anstatt der Gleichung (4) eine andere:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - \frac{\beta-\delta}{\Delta\tau} n + \frac{\delta_1}{\Delta\tau} n^2 = n_0 - \frac{\beta_1}{\Delta\tau} n + \frac{\delta_1 n^2}{\Delta\tau}, \tag{10}$$

wo $\beta_1 = \beta - \delta$ ist.

---

[1]) Jedes der aktiven Zentren reagiert nach der Zeit $\Delta\tau$, daher ist die Anzahl der pro Zeiteinheit durchreagierten Moleküle gleich $n/\Delta\tau$. [2]) Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 43. [3]) D. h., wenn die Reaktion unter normalen Bedingungen gar nicht vor sich geht.

Es müssen zwei Fälle betrachtet werden:

1. Die Anfangszentren in der Anzahl N bilden sich im Moment $t=0$ und es werden in der Folge keine neuen erzeugt. Dann können wir in der Gleichung (10) die Grösse $n_0=0$ annehmen und sie folgenderweise umschreiben:

$$dn/dt = -\beta_1 n/\Delta\tau + \delta_1 n^2/\Delta\tau, \tag{11}$$

wobei der nichtstationäre Gang bei

$$-\beta_1/\Delta\tau + \delta_1 N/\Delta\tau > 0 \quad \text{oder bei} \quad N > \beta_1/\delta_1 \tag{12}$$

möglich ist.

2. Wenn die künstliche Erzeugung der Zentren kontinuierlich vor sich geht, wobei sich n_0 Zentren je Sekunde bilden, so bleibt die Gleichung (10) in Kraft. Dabei erscheint als Bedingung der Nichtstationarität der Ausdruck $4\delta_1 n_0/\Delta\tau > \beta_1^2/\Delta\tau^2$ oder, wenn man durch ν die Konzentration der Anfangszentren ($\nu = n_0 \Delta\tau$) bezeichnet,

$$4\delta_1 \nu > \beta_1^2 \quad \text{oder} \quad \nu > \beta_1^2/4\delta_1. \tag{13}$$

Nun integrieren wir die Gleichung (11), indem wir anstatt t die Variable x einführen.

$$\frac{dn}{dx}\frac{n}{\Delta\tau} = -\frac{\beta_1}{\Delta\tau}n + \frac{\delta_1}{\Delta\tau}n^2 \quad \text{oder} \quad \frac{dn}{dx} = -\beta_1 + \delta_1 n,$$

woraus

$$n = \frac{\beta_1}{\delta_1} + \left(N - \frac{\beta_1}{\delta_1}\right)e^{\delta_1 x} \quad \text{und} \quad w = \frac{n}{\Delta\tau} = \left[\frac{\beta_1}{\delta_1} + \left(N - \frac{\beta_1}{\delta_1}\right)e^{\delta_1 x}\right](1-\xi)\frac{1}{\Delta\tau_0},$$

oder

$$w' = \frac{\Delta\tau_0\,\delta_1}{\beta_1}w = \left[1 + \left(\frac{N\delta_1}{\beta_1} - 1\right)e^{\delta x}\right](1-\xi)$$

oder wenn

$$\delta p_0 = a, \quad \frac{N\delta_1}{\beta_1} = k \quad \text{und} \quad \xi = \frac{x}{p_0},$$

$$w' = [1 + (k-1)e^{a\xi}](1-\xi). \tag{14}$$

In dem zweiten Falle ist es notwendig die Gleichung (10) in voller Gestalt zu integrieren. Indem wir zu der Variablen x übergehen, erhalten wir

$$\frac{dn}{dx}\frac{n}{\Delta\tau} = n_0 - \frac{\beta_1}{\Delta\tau}n + \frac{\delta_1}{\Delta\tau}n^2$$

oder, wenn man bedenkt, dass $n_0\Delta\tau = \nu$: $dn/dx = (\nu/n) - \beta_1 + \delta_1 n$. Im Falle, dass ν von x nicht abhängt,

$$x = \int \frac{dn}{(\nu/n) - \beta_1 + \delta_1 n}.$$

Indem wir anstatt n die Variable $\eta = n/\nu$[1]) einführen und annehmen, dass $\delta_1 \nu = k\beta_1^2$, wo $k > 0{\cdot}25$ [siehe den Ausdruck (13)] und anstatt x die Grösse $\zeta = x/\nu$ einführen, erhalten wir

$$\zeta = \int_0^\eta \frac{d\eta}{(1/\eta) - \beta_1 + k\beta_1^2\eta}. \tag{15}$$

Wir erhalten also η als Funktion ζ oder n als Funktion ζ $(n = f(\zeta))$. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird $w = f(\zeta)/\varDelta\tau = f(\zeta)[1-\xi]/\varDelta\tau_0$. Praktisch ist es einfacher, das Auffinden der Funktion $f(\zeta)$ graphisch durchzuführen, indem wir zunächst $1/[(1/\eta) - \beta_1 + k\beta_1^2\eta]$ als Funktion von η konstruieren und sodann sie graphisch integrieren. Nachdem wir die Integralfunktion $\eta = f(\zeta)$ konstruiert haben, kann man leicht graphisch w als Funktion ξ oder x konstruieren. Aus diesen graphischen Darstellungen kann man leicht auch w als Funktion der Zeit t finden.

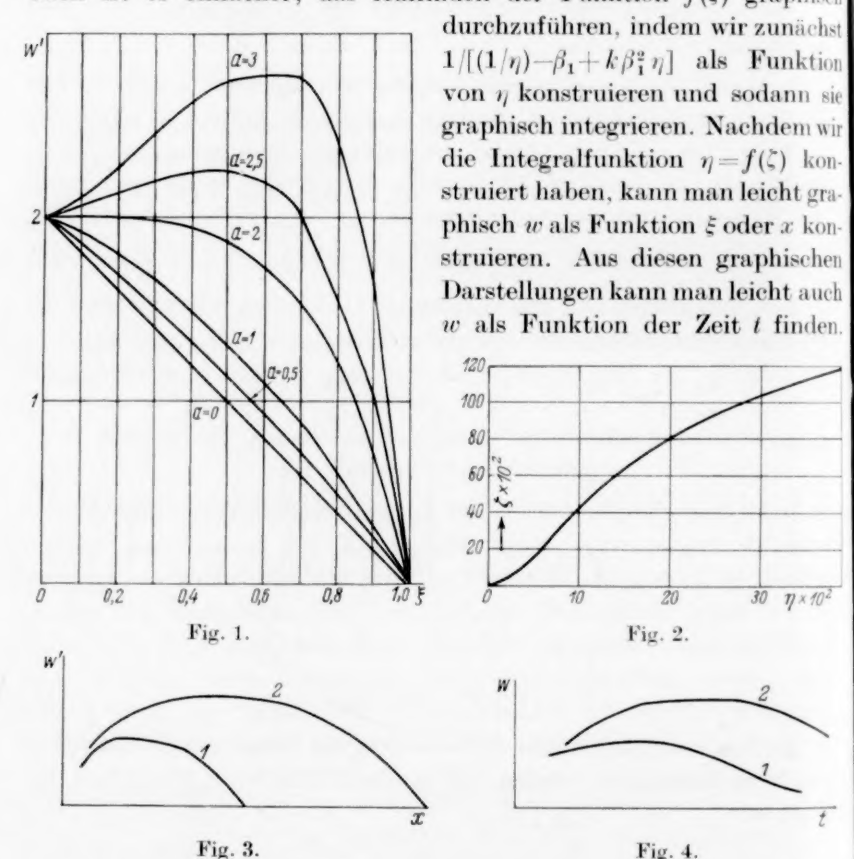


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 1 veranschaulicht graphisch den Ausdruck (14), bei $k = 2$ und $a = 0$, $0{\cdot}5$, 1, 2, $2{\cdot}5$, 3. In Fig. 2 sind graphisch die Formeln (15)

[1]) Wir führen eine neue Einheit ein, die gleich der Anzahl der Anfangszentren in der Volumeneinheit ist und drücken in diesen Einheiten n und n_1 aus.

bei $k = 2$ und bei $\beta_1 = 10^{-3}$ angegeben. Fig. 3 und 4 veranschaulichen die Grössen w', welche der Reaktionsgeschwindigkeit proportional sind bei $k = 2$ und der Anfangskonzentration $p_0/2\,v$ (Kurve 1) und p_0/v (Kurve 2) der Ausgangsstoffe. In Fig. 3 ist w' als die Funktion der Menge x des durchreagierten Stoffes angegeben und in Fig. 4 als Funktion der Zeit t.

3. Vergleich mit dem Versuch.

In einer kurzen Notiz[1]) habe ich seinerzeit gezeigt, dass anscheinend eine Reihe homogener Gasreaktionen existiert, welche durch das folgende merkwürdige Verhalten gekennzeichnet sind. Die Reaktionsgeschwindigkeit erreicht nach einer kurzen Induktionsperiode einen gewissen konstanten Wert, welcher oft bis zu 60 bis 90% der vollständigen Umwandlung unveränderlich beibehalten bleibt. Es sieht so aus, als ob wir im Falle der homogenen Reaktionen die Ordnungen Null hätten. Diese nullte Ordnung ist jedoch eine scheinbare, insofern also die Grösse dieser konstanten Geschwindigkeit sich ungefähr proportional mit dem Anfangsdruck der Ausgangsstoffe ändert. Auf diese Weise erhalten wir ein paradoxes Resultat: die jeweilige Konzentration der Ausgangsstoffe übt auf die Reaktionsgeschwindigkeit keinen Einfluss aus, und die Anfangskonzentration bestimmt sie vollkommen.

Als typische Beispiele eines derartigen Verhaltens erscheint die Oxydation von Acetylen[2]), Acetaldehyd[3]) und die Zersetzung von ClO_2[4]). Es gelingt nur sehr künstlich[5]) (und doch mit kleinem Erfolg) einen derartigen Gang der Reaktion auf Grund eines stationären Kettenmechanismus zu erklären. Ausserdem sprechen die Daten von SPENSE[6]) stark dafür, dass im Falle der Oxydation von Acetylen wir es nicht mit stationären Ketten zu tun haben.

Die Hypothese der Kettenwechselwirkung erklärt ohne Schwierigkeit die erwähnten kinetischen Eigentümlichkeiten durch die Annahme, dass die erwähnten Reaktionen zu der Klasse der nichtstationären Kettenprozesse gehören. In Fig. 5 sind graphisch einige Resultate von KISTIAKOWSKY[2]) über die Oxydation von Acetylen angegeben.

---

[1]) SEMENOFF, Phys. Z. d. Sowjetunion **1** (1932) 589. [2]) KISTIAKOWSKY, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 3485 und 4837. [3]) BODENSTEIN, Ber. Berl. Akad. **1931**. [4]) SCHUMACHER und STIEGER, Z. physik. Chem. (B) **7** (1930) 363. [5]) BODENSTEIN, loc. cit. Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 151. [6]) SPENSE, J. chem. Soc. London **1932**, 686.

Die Kurven 1 und 2 stellen die Reaktionsgeschwindigkeiten im Gemisch von derselben Zusammensetzung dar, aber bei Anfangsdrucken, die sich um das Zweifache voneinander unterscheiden. In beiden Fällen wird zum Moment $t = 25$ min etwa 50% des im Gemisch vorhandenen Sauerstoffes einer Umwandlung unterworfen. Die Ähnlichkeit dieser Kurven mit denjenigen, welche in Fig. 4 angegeben und theoretisch erhalten sind, ist ganz offensichtlich.

Wir müssen folglich annehmen, dass bei der Oxydation von Acetylen die Anzahl der durch die Wärmebewegung entstehenden Zentren hinreichend gross ist, damit $\nu > 0{\cdot}25\, \beta_1^2/\delta_1$ ist.

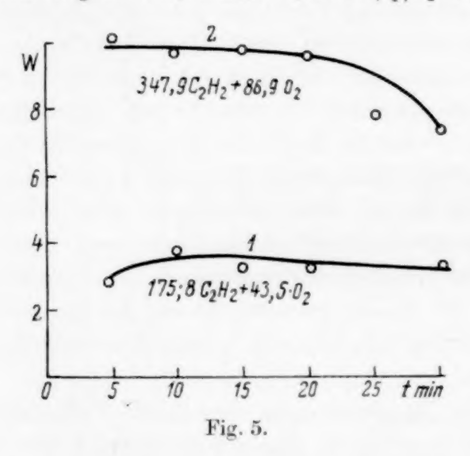


Fig. 5.

Im Falle der Oxydation von Äthan ist die Anzahl der durch die Wärmebewegung gebildeten Anfangszentren anscheinend nicht gross. Bei genügend hoher Temperatur geht die Reaktion gemäss der Gleichung (3) vor sich, wobei sie typische Kennzeichen der entarteten Explosion aufweist. Unter diesen Bedingungen haben wir also $\delta - \beta > 0$ und in der allgemeinen Gleichung $dn/dt = n_0 + (\delta - \beta)n/\Delta\tau + \delta_1 n^2/\Delta\tau$ können wir das letzte Glied vernachlässigen, da der Zusammenstoss zweier aktiver Zentren eine verhältnismässig seltene Erscheinung ist.

Bei beträchtlich tieferen Temperaturen geht die Oxydation von Äthan praktisch überhaupt nicht vor sich. Unter diesen Bedingungen haben wir also $\delta - \beta < 0$. Jedoch gestattet, wie dies Neumann und Andrjew (in einer nächstens zu veröffentlichenden Arbeit) gezeigt haben, die Beimischung winziger Prozentanteile von Methylnitrit zum Ausgangsgemisch auch unter diesen Bedingungen die Reaktion bis

zum Ende durchzuführen[1]). Anscheinend bildet sich bei der Zersetzung des Methylnitrits eine recht grosse Anzahl N von Anfangszentren, welche Ketten der Äthanoxydation hervorrufen. In diesem Falle können wir das Glied $\delta_1 n^2/\Delta\tau$ nicht vernachlässigen, und im Resultat der Integration der Gleichung (11) unter der Bedingung $n(0) = N$ erhalten wir für die Reaktionsgeschwindigkeit den Ausdruck (14), welcher, wie dies die Fig. 1 zeigt, bei bestimmten Werten der Konstanten a eine Reaktion ergibt, die einen konstanten Wert bis zu 50 bis 60 % der chemischen Umwandlung beibehält.

Bone und Hill[2]) haben die Kinetik der Oxydation von Äthan bei Atmosphärendruck und bei der Temperatur von etwa 300° C untersucht. Die Reaktion geht in reinen Gemischen langsam vor sich, nach dem gewöhnlichen Typus, welcher für die entartete Explosion charakteristisch ist. Die Grösse $\delta-\beta$ ist also unter diesen Bedingungen positiv, aber sehr klein. Wenn man unter denselben Bedingungen zu dem Gemisch ungefähr 1 % Formaldehyd oder NO_2 beimischt, so nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit, wie dies die genannten Verfasser gezeigt haben, beträchtlich zu. Dabei ändert sich auch die Gesetzmässigkeit, welche die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von dem Prozentsatz des durchreagierten Stoffes bestimmt. Soweit man aus den Kurven von Bone urteilen kann, wird die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Falle entweder ihren konstanten Wert beibehalten oder etwa bis zu 50 bis 60 % der Umwandlung zunehmen. Die Beimengung bildet auch in diesem Falle anscheinend eine grosse Anzahl N von Anfangszentren. Insofern die Grösse $(\delta-p)/\Delta\tau$ hier sehr gering ist, wird die Sache auf die Integrierung der Gleichung $dn/dt = \delta_1 n^2/\Delta\tau$ oder $dn/dx = \delta_1 n$ zurückgeführt. Die Lösung dieser Gleichung ergibt $n = N e^{\delta_1 x}$ oder $w = N e^{a\xi}(1-\xi)/\Delta\tau_0$. Letzterer Ausdruck wird graphisch durch Kurven dargestellt, welche denjenigen in Fig. 1 ähnlich sind. Wir sehen, dass wir hier bei verschiedenen Werten von a entweder eine konstante oder eine etwas zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der Grenzen 50 bis 60 % der Umwandlung erhalten können, was mit den Versuchsdaten übereinstimmt.

Wir beachten jetzt, dass weder die klassische Theorie der stationären Ketten noch die Theorie der entarteten Explosion in ihrer ursprünglichen Gestalt eine Erklärung der beobachteten Tatsachen

---

[1]) Wobei bis zu 50 bis 60 % der Umwandlung die Reaktionsgeschwindigkeit konstant bleibt. [2]) Bone und Hill, Proc. Roy. Soc. London **129** (1930) 434.

liefern können. Erstere ergibt für die gesamte Menge des umgesetzten Stoffes die Grösse $N\nu$, wo ν die Länge der Kette ist. So ginge also bei nicht zu grossem N die Reaktion nicht bis ans Ende, im Widerspruch mit dem Versuch. Die zweite Theorie führt uns gemäss der Formel (8) für die Reaktionsgeschwindigkeit zum Ausdruck $w = N/\Delta\tau + (\delta-\beta)x/\Delta\tau$. Bei kleinem $\delta-\beta$ kann man das zweite Glied vernachlässigen und $w = N/\Delta\tau = N(1-\xi)/\Delta\tau_0$ setzen, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit müsste im Falle einer grossen Anzahl von Anfangszentren mit der Zeit nach dem monomolekularen Gesetz abnehmen. Auch dieser Schluss widerspricht dem Versuch. Wir sehen also, dass nur die Hypothese der Kettenwechselwirkung die Spezifität der Versuchsdaten ohne Schwierigkeiten erklären kann.

4. Einige Worte über monomolekulare Reaktionen.

Zur Zeit beginnt die Hauptstütze der klassischen chemischen Kinetik, die monomolekulare Reaktion, allgemeines Interesse zu gewinnen. Rice und Herzfeld[1]) haben gezeigt, dass der Zerfall der Kohlenwasserstoffe und der Äther, Allen und Sickman[2]), dass der Zerfall der Aldehyde mit komplizierten Kettenprozessen verbunden ist, wobei die Monomolekularität dieser Reaktionen nur eine scheinbare ist.

Die Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der vorhandenen Konzentration der Ausgangsstoffe ist die Folge eines speziellen Kettenmechanismus dieser Reaktionen und hat mit der wahren Monomolekularität des Elementarprozesses, mit welchem die klassische Kinetik operiert, nichts zu tun.

In seiner Deutung des kettenartigen Charakters der oben erwähnten Reaktionen steht Rice auf dem Standpunkte der endlichen stationären Ketten. Jedoch machen die Angaben von Allen und Sickman über die Zersetzung des Aldehyds unter der Wirkung des Azomethans diese Deutung etwas fragwürdig. Bei Anwesenheit von 1 % Azomethan zerfällt Acetaldehyd gänzlich bei Temperaturen, bei denen reiner Acetaldehyd vollkommen inert bleibt. Die Verfasser vermuten, dass die sich bei dem Zerfall des Azomethans bildenden Radikale CH_3 eine Entwicklung der langen, aber doch endlichen Ketten der Zersetzung von Aldehyd hervorrufen. Es scheint aber

[1]) Rice und Herzfeld, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 284. [2]) Allen und Sickman, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1251.

etwas sonderbar zu sein, dass diese Ketten sich gerade von einer derartigen Länge ergaben, dass das ganze Aldehyd vollkommen zerfallen könnte. Wenn die Deutung dieser Verfasser richtig ist, so müsste bei der Abnahme des Prozentsatzes des Azomethans das Aldehyd nicht bis ans Ende zerfallen und in desto kleinerer Menge, je weniger Azomethan genommen wurde. Sollte das nicht der Fall sein, und sollte der Zerfall des Aldehyds auch bei Abnahme des Prozentgehaltes an Azomethan immer bis ans Ende vor sich gehen (bis bei einem kritischen Prozentsatz der Zerfall überhaupt aufhören würde), so müsste die Theorie der stationären Ketten für die Erklärung des betrachteten Reaktionstypus überhaupt abgelehnt und durch die Theorie der nichtstationären wechselwirkenden Ketten ersetzt werden. In der Tat lässt die in Abs. 2 entwickelte Theorie zu, dass bei kleinem Werte a (z. B. a 0·5 siehe Fig. 1) die unter der Wirkung der grossen Anzahl von Anfangszentren auftretende nichtstationäre bis ans Ende gehende Reaktion nach einem kinetischen Gesetz verläuft, das der ersten Ordnung sehr nahe kommt.

Es sind spezielle Versuche erforderlich, um zu entscheiden, welche von den alternativen Kettentheorien des Zerfalls organischer Stoffe der Wirklichkeit entspricht. Zwecks Wahrung meines Gesichtspunktes kann ich hier daran erinnern, dass viele andere „gewesene" Monomolekularreaktionen, wie die Zersetzung des Äthylbromids und besonders die Zersetzung der Mercaptane[1]) in ihrem kinetischen Verhalten genau die Gesetzmässigkeiten einer gewöhnlichen entarteten Explosion wiederholen, was uns zwingt, sie den nichtstationären Kettenprozessen zuzuzählen.

5. Schluss.

Als direkte Beweise der Möglichkeit des Auftretens eines nichtstationären Ganges der Reaktionen unter der Wirkung einer genügenden Konzentration der aktiven Zentren bei so tiefen Temperaturen, dass die Reaktion selbständig nicht vor sich gehen kann, erscheinen die Versuche von NABALDJAN und RUDOJ[2]). Es gelang diesen Verfassern unter der Wirkung einer Anfangskonzentration des aktiven Sauerstoffes die Umwandlung einer grossen Menge von Knallgas (ohne Selbsterwärmung des Gemisches) bei der Temperatur der

[1]) J. chem. Physics 1 (1933) 77. Siehe auch NEUMANN und KONTOROWA, Phys. Z. d. Sowjetunion 4 (1933) 818. [2]) Siehe die vorhergehende Arbeit von SEMENOFF, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 43.

flüssigen Luft durchzuführen. Es ist bekannt, dass unter diesen Bedingungen ein einzelnes Sauerstoffatom im besten Falle ein Wassermolekül liefern kann, indessen ergeben sie fast 100 Wassermoleküle aus einem Sauerstoffatom.

Eine analoge (leider aber nicht kontrollierte) Tatsache führt SCHUMACHER[1]) an, welcher die langsame Oxydation von CO nach der Explosion von ClO_2 im Gemisch mit CO beobachtet hatte. Wenn die Theorie der Wechselwirkung der Ketten richtig ist, so eröffnet sich uns eine neue weite Möglichkeit, die Temperatur sehr vieler (wahrscheinlich aller exothermer) Reaktionen unter der Wirkung einer anfänglichen Initiierung durch aktive Zentren zu erniedrigen.

[1]) SCHUMACHER und STIEGER, Z. physik. Chem. (B) 7 (1930) 363.

Leningrad, Institut für Chemische Physik.
Juni 1934.

Untersuchungen über Verbindungen mit Perowskitstruktur.

Von

A. Hoffmann.

(Eingegangen am 22. 12. 34.)

An Verbindungen des Typus $SrBO_3$ wurde durch schrittweises Ersetzen des Ions B durch vierwertige Ionen Si, Ti, Sn, Hf, Zr, Ce mit steigendem Radius gezeigt, dass sich bei Über- oder Unterschreiten des Toleranzfaktors

$$t=(R_A+R_O)/\sqrt{2}\,(R_B+R_O) \quad 0{\cdot}9 \leqq t < 1{\cdot}1$$

die Änderung der Perowskitstruktur röntgenographisch nachweisen lässt. Aus den Gitterkonstanten der Verbindungen $SrZrO_3$ und $SrHfO_3$ wurde die Radiendifferenz der vierwertigen Ionen des Zr und Hf bestimmt.

Durch Voraussage der Perowskitstruktur aus den Grössenverhältnissen der beteiligten Ionen wurden die bisher unbekannten Salze der Cer-, Thor- und Praseodymsäure dargestellt.

Es wurde gezeigt, dass bei Ersetzen des Kations Sr durch Pb, welches nicht auf edelgasähnliche Schale abbaut, bei der Verbindung $PbZrO_3$ nicht die gewöhnliche Perowskitstruktur auftritt, sondern neben den Linien der Perowskitstruktur die Linien einer Struktur mit dreifacher Gitterkonstante im Diagramm auftreten.

In den Arbeiten V. M. GOLDSCHMIDTS[1]) und W. H. ZACHARIASENS[2]), die sich mit den Verbindungen des Typus ABO_3 befassen, welche mit dem Kristallgitter des Perowskit kristallisieren, wurde gefunden, dass die Radien der beteiligten Ionen der Bedingung

$$R_A+R_O=t\sqrt{2}\,(R_B+R_O)$$

genügen müssen. In dieser Beziehung stellt die Grösse t einen „Toleranzfaktor" dar, der die geometrisch abzuleitende Bedingung

$$R_A+R_O=\sqrt{2}\,(R_B+R_O)$$

modifiziert und einen Wert zwischen 0·77 und 0·99 annehmen muss, wenn die Struktur dem Perowskittypus angehören soll. Liegt der Wert bei dem Mittel 0·88, dann ist das Gitter kubisch, und zwar liegen die Ionen A in den Ecken, B in der Mitte und O in den Mitten der Seitenflächen eines Würfels[3]). Dies macht sich auch in der Ab-

[1]) GOLDSCHMIDT, V. M., Die Gesetze der Kristallochemie. Skrifter utgitt av det Norske Videnskaps Akademi i Oslo, I. Matem. Naturvid. Klasse 1926, Nr. 2, 97ff. [2]) ZACHARIASEN, W. H., Untersuchungen über die Kristallstruktur von Sesquioxyden und Verbindungen ABO_3. Skrifter utgitt av det Norske Videnskaps Akademi i Oslo, I. Matem. Naturvid. Klasse 1928, Nr. 4. [3]) BARTH, T., Die Kristallstruktur von Perowskit und verwandten Verbindungen. Norsk geol. Tidsskr. 8 (1925) 201.

weichung von optischer Anisotropie bemerkbar. Weicht der Wert von t von diesem Mittel ab, dann tritt optische Anisotropie auf, welche auf Deformation des Gitters schliessen lässt. Überschreitet man die Grenzen des t-Wertes, so zeigt sich auch auf den Röntgendiagrammen deutliche Aufspaltung der Linien.

Von W. H. Zachariasen[1]) wurde der Wert von t noch korrigiert, indem er zum Vergleich die Abstände $B-O$ in den Gittern mit Rutilstruktur heranzog und ausserdem die 12-Koordination des Ions A berücksichtigte. Die Abstände $B-O$ in Gittern mit Rutilstruktur und Perowskitstruktur sind vergleichbar und 5% kleiner als in Strukturen, die mit der $NaCl$-Struktur kommensurabel sind; R_A muss infolge der 12-Koordination 6% grösser sein als in 6-Koordination. Man kommt unter Berücksichtigung dieser Umstände zu Werten von t, die zwischen 0·9 und 1·1 liegen.

Es soll in dieser Arbeit gezeigt werden, dass unter Berücksichtigung des Toleranzfaktors sich voraussagen lässt, welche Verbindungen bei einer Reihe ABO_3, in denen ein Ion systematisch durch ein grösseres ersetzt wird, im Perowskittyp kristallisieren. Weiterhin soll gezeigt werden, dass es möglich ist, Verbindungen auf Grund der oben dargelegten Beziehung vorauszusagen und darzustellen, welche bisher nicht bekannt waren.

Es wurden die Verbindungen $SrBO_3$ untersucht, worin für B folgende vierwertige Ionen mit steigendem Radius eingesetzt wurden.

Tabelle 1.

Verbindung	R_B	Toleranzfaktor	Struktur	Gitterkonstante
$SrSiO_3$	0·39	1·19	keine Perowskitstruktur	
$SrTiO_3$	0·64	1·04	Perowskitstruktur	3·899 Å
$SrSnO_3$	0·74	0·99	,,	4·025 Å
$SrHfO_3$	0·86	0·94	,,	4·069 Å
$SrZrO_3$	0·87	0·93	,,	4·088 Å
$SrCeO_3$	1·02	0·87	deformierte Perowskitstruktur	4·27 Å*

* Unter Annahme eines kubischen Gitters näherungsweise berechnet.

Es zeigt sich, wie bei Vergrösserung des Ions B das Gitter von der unbekannten Struktur des $SrSiO_3$ in die Perowskitstruktur über-

[1]) Zachariasen, W. H., loc. cit., S. 151/152.

geht und dann ein Steigen der Gitterkonstante nach sich zieht. Beim Ersetzen des *Zr*-Ions durch das 4-wertig positive Ceriumion zeigt sich, dass das Gitter nicht mehr streng kubisch ist, da die Linien im Röntgendiagramm aufgespalten sind.

Zu beachten ist, dass die Gitterkonstante des $SrHfO_3$ kleiner ist als die des $SrZrO_3$, trotzdem die Ordnungszahl des *Hf* grösser ist als die des *Zr*. Dies ist noch als Folge der Lanthanidenkontraktion aufzufassen[1]). Es ergibt sich hier eine Gelegenheit, die Ionenradiendifferenzen der 4-wertigen Ionen des Zirkoniums und Hafniums festzustellen. Herr Prof. V. M. GOLDSCHMIDT stellte mir zu diesem Zweck freundlicherweise hafniumfreies Zirkonoxyd und zirkonfreies Hafniumoxyd zur Verfügung. Die beiden Präparate hatte Herr Prof. GOLDSCHMIDT durch die Güte Herrn Prof. G. v. HEVESY (Freiburg i. B.) und durch das freundliche Entgegenkommen des Herrn Dr. J. H. DE BOER (Eindhoven) erhalten. Aus den Präparaten wurden die Verbindungen $SrZrO_3$ und $SrHfO_3$ dargestellt. Die genaue Bestimmung der Gitterkonstanten ergab die Werte[2])

$$SrZrO_3\colon \quad a = 4{\cdot}088 \pm 0{\cdot}003 \text{ Å}.$$
$$SrHfO_3\colon \quad a = 4{\cdot}069 \pm 0{\cdot}003 \text{ Å}.$$

Man darf daher annehmen, dass der Radius des 4-wertig positiven Hafniums um etwa 0·01 Å kleiner ist als der Radius des 4-wertig positiven Zirkoniums. Dies Ergebnis steht im Einklang mit der Tatsache, dass der Radius des Zirkoniums im metallischen Zustande auch grösser ist als jener des Hafniums[3]).

Wie schon oben gezeigt wurde, macht sich beim Ersetzen des Zirkoniums durch das 4-wertig positive Cerium die homogene Deformation des Gitters, welche dem morphotropen Übergang vorausgeht auch röntgenographisch durch Linienaufspaltung im Diagramm bemerkbar. Da es von besonderem Interesse war, ein Cerat darzustellen, wurde der Weg beschritten, den Radius des Kations vorauszusagen, das mit dem zweiwertig negativen Anion CeO_3 eine Verbindung bilden könnte, die mit dem Kristallgitter des Perowskit kristallisieren würde.

---

[1]) GOLDSCHMIDT, V. M., Über die Kristallstrukturen vom Rutiltypus mit Bemerkungen zur Geochemie 2-wertiger und 4-wertiger Elemente. Skrifter utgitt av det Norske Videnskaps Akademi i Oslo, I. Matem. Naturvid. Klasse **1926**, Nr. 1.
[2]) HOFFMANN, A., Grössenunterschied der Ionen von Zirkonium und Hafnium. Naturwiss. **21** (1933) 676. [3]) VAN ARKEL, E. und DE BOER, J. H., Das Atomvolumen des Zirkoniums und Hafniums. Z. physik. Chem. **130** (1927) 100.

Es zeigt sich bei Betrachtung der für Perowskitgitter gültigen Radienbeziehung, dass das Bariumion mit dem Radius 1·43 Å dieser Bedingung genügt, da der Toleranzfaktor der Verbindung $BaCeO_3$ den Wert 0·93 haben würde. Die Verbindung liess sich der Voraussage entsprechend darstellen. [Kurz nach Erscheinen meiner vorläufigen Mitteilung[1]) über die Darstellung des Cerats machte mich Herr Prof. J. d'Ans (Berlin) freundlichst darauf aufmerksam, dass es ihm schon 1930 gelungen war, ein Cerat in Gestalt des Na_2CeO_3 darzustellen[2]).] Die Darstellung des $BaCeO_3$ bestätigt also die säurebildenden Eigenschaften des vierwertigen Cers[3]). Da die Ionenradienbeziehung auf S. 65 einen Anhaltspunkt für die Konstruktion von Verbindungen gibt, wurde versucht noch weitere Verbindungen darzustellen, die bisher noch nicht bekannt waren. Es gab bisher keine Salze des 4-wertigen Praseodyms. Mit dem Ionenradius 1·00 Å ergibt sich mit Hilfe der Radienbeziehung für den Toleranzfaktor bei einer Verbindung $BaPrO_3$ der Wert 0·94. Es gelang, auch diese Verbindung entsprechend der Voraussage darzustellen. Ebenso gelang es, die Verbindung $BaThO_3$ darzustellen, für welche der Toleranzfaktor den Wert 0·90 annimmt. Es konnte hiermit gezeigt werden, dass sich auch ein thorsaures Salz darstellen lässt, und dass der Wert 0·90 für den Toleranzfaktor noch zulässig für eine Perowskitstruktur ist.

Es wurde weiterhin versucht, die Verbindung $PbZrO_3$ darzustellen. Der Wert des Toleranzfaktors beträgt hier 0·95. Diese Verbindung kristallisiert aber nicht mit der einfachen Perowskitstruktur, sondern im Diagramm finden sich neben den Linien der Perowskitstruktur noch die einer Überstruktur, welche zu der Gitterkonstante

$$a = 12{\cdot}38\ \text{Å}\ \ (= 3 \cdot 4{\cdot}123\ \text{Å})$$

gehören. Der Unterschied gegenüber den bisherigen Verbindungen dürfte darauf beruhen, dass im Gegensatz zu den Ionen Sr^{2+} und Ba^{2+} das Ion Pb^{2+} nicht edelgasähnlich ist. Von G. R. Levi und G. Natta wurde bei der Untersuchung der Kristallstruktur des $CaTiO_3$ schon einmal eine sehr schwache Linie gefunden, die eine Verdoppe-

[1]) Hoffmann, A., Sauerstoffsäuren des 4-wertigen Ceriums und Thoriums. Naturwiss. **22** (1934) 206. [2]) d'Ans, J. und Löffler, J., Metalloxyde und Ätznatron. Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1541. [3]) Von H. R. v. Gaertner wurde die Struktur eines Perowskitminerals beschrieben in Gestalt des Minerals Loparit. Die Formel schreibt man $(Na, Ce, Ca)(Ti, Nb)O_3$. Neues Jahrb. f. Mineralogie, Geologie, Palaeontologie, Beilage-Bd. Abt. A, **61** (1930) 1.

lung der Zellkante erforderte[1]). Diese Linie tritt aber bei den bisher untersuchten Strukturen vom Perowskittypus nicht wieder auf.

Im folgenden sei die Darstellung der Verbindungen beschrieben.

Die Darstellung erfolgte aus Barium- bzw. Strontiumcarbonat und dem Oxyd des betreffenden, an der Reaktion beteiligten 4-wertigen Elementes. Die Carbonate waren aus Chlorid (mit Garantieschein, E. de Haën) gefällte Präparate. Die beiden Komponenten wurden in einer Achatreibschale nach Einwaage 1 Stunde innig miteinander verrieben. Waren beide Komponenten weiss, wurde eine Messerspitze Indigo zugesetzt. Das Gemisch wurde in einer Stahlpresse von 12 mm Durchmesser mit einer hydraulichen Presse unter Anwendung eines Druckes von 5000 kg/cm² zu Pastillen gepresst und diese in kleinen Porzellan- bzw. Sinterkorundtiegeln im elektrischen Ofen getempert.

Die für die Debye-Scherrer-Aufnahmen verwandten Kameras hatten einen effektiven Durchmesser von 57·4 mm. Aufgenommen wurde mit $Cu-K_\alpha$-Strahlung. Als Eichstoff diente Silber oder Thallochlorid. Die Berechnung der Gitterkonstanten und Fehler wurde nach E. Broch[2]) ausgeführt. Der errechnete Fehler wurde vorsichtshalber verdreifacht.

Beschreibung der Darstellung der Präparate.

$SrSiO_3$. Das Gemisch $SrCO_3 + SiO_2$ wurde in Porzellantiegeln 1 Tag bei 600°, 1 Tag bei 800° und 10 Tage bei 1050° getempert. Das Diagramm zeigt nicht die Linien der Perowskitstruktur.

$SrTiO_3$. Das Gemisch $SrCO_3 + TiO_2$ wurde in Porzellantiegeln 3 Tage bei 650°, 2 Tage bei 800° und 4 Tage bei 1000° getempert. Das Diagramm zeigte deutlich die Linien der Perowskitstruktur. Die Errechnung der Gitterkonstante ergab

$$a = 3{\cdot}899 \pm 0{\cdot}002 \text{ Å}.$$

$SrSnO_3$. Das Gemisch $SrCO_3 + SnO_2$ wurde in Porzellantiegeln 1 Tag bei 600°, 3 Tage bei 800° und 1 Tag bei 1000° getempert. Das Diagramm zeigte die Linien der Perowskitstruktur. Die Errechnung der Gitterkonstante ergab

$$a = 4{\cdot}025 \pm 0{\cdot}002 \text{ Å}.$$

[1]) Levi, G. R. und Natta, G., Rend. Accad. Lincei **1925**, 2, S. 1 bis 8.

[2]) Broch, E., Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstanten der Verbindungen MgO, MgS, $MgSe$, MnO und $MnSe$. Z. physik. Chem. **127** (1927) 446.

$SrZrO_3$. Zur Darstellung diente reinstes ZrO_2. Das Gemisch $SrCO_3+ZrO_2$ wurde im Platintiegel 3 Tage bei 800° und 2 Tage bei 1000° getempert. Diese Pastillen wurden sodann in einem Wasserstoff-Sauerstoffgebläse zweimal ungefähr $^1/_4$ Minute gesintert. Die Errechnung der Gitterkonstante ergab

$$a = 4{\cdot}088 \pm 0{\cdot}003 \text{ Å}.$$

$SrHfO_3$. Wie mir Herr Dr. de Boer freundlichst mitteilte, war das zur Darstellung des $SrHfO_3$ verwandte HfO_2 „das Oxyd von derselben Fraktion, die uns das Hafniummetall mit dem spez. Gewicht 13·30 lieferte. Da das Atomvolumen aus Röntgenaufnahmen 13·42 beträgt, wird die Röntgendichte mit Hilfe des Atomgewichtes 178·6 zu 13·31, also genau gleich dem experimentellen Wert. Somit ist das Präparat als rein zu betrachten. 1% Zr in dem Hf ergibt schon eine Dichte von 13·19 statt 13·31."

Eine von mir angestellte Prüfung des HfO_2 mittels röntgenspektroskopischer Methode hatte das Ergebnis, dass die Menge des Zr in dem Präparat unter 0·1% lag.

Das Gemisch $SrCO_3+HfO_2$ wurde im Platintiegel 3 Tage bei 600°, 3 Tage bei 800° getempert und dann in ein Platinblech eingewickelt und noch 12 Stunden im Ofen hängend bei 1400° getempert. Hiernach wurden die Pastillen noch im Wasserstoff-Sauerstoffgebläse gesintert. Die Errechnung der Gitterkonstante ergab

$$a = 4{\cdot}069 \pm 0{\cdot}003 \text{ Å}.$$

$SrCeO_3$. Das Gemisch $SrCO_3+Ce(OH)_4$ wurde in Porzellantiegeln 4 Tage bei 850° und 4 Stunden bei 1000° getempert. Die gelbe Mischung wurde nach dem Tempern weiss. Die Linien des Röntgendiagrammes waren deutlich aufgespalten.

$BaZrO_3$. Das Gemisch $BaCO_3+Zr(OH)_4$ wurde in Porzellantiegeln 6 Tage bei 650° und 6 Tage bei 950° getempert. Der Film zeigte deutlich die Linien der Perowskitstruktur. Die Errechnung der Gitterkonstante ergab

$$a = 4{\cdot}177 \pm 0{\cdot}003 \text{ Å}.$$

$BaCeO_3$. Das Gemisch 2 $BaCO_3+Ce(OH)_4$ wurde in Porzellantiegeln 1 Tag bei 680°, 1 Tag bei 800° und 2 Tage bei 970° getempert. Das überschüssige $BaCO_3$ wurde mit 1%iger HNO_3 gelöst. Die Aufnahme zeigte die Linien der Perowskitstruktur. Diese Linien treten auch auf, wenn man die Mischung im Verhältnis 1:1 ansetzt, es treten dann aber noch Fremdlinien, die zu den Diagrammen der

Komponenten gehören, auf. Eine Analyse des mit Salpetersäure behandelten 2:1-Präparates zeigte eine angenäherte Übereinstimmung mit der Formel $BaCeO_3$. Eine völlige Übereinstimmung liess sich nicht erzielen, da in dem eingewogenen Präparat unlösliches CeO_2 enthalten ist, welches in die Bariumbestimmung mit eingeht. Dies zeigt sich deutlich durch spektroskopischen Nachweis des Cer (den mir freundlicherweise Herr Dr. BAUER ausführte) im $BaSO_4$-Niederschlag. Die Bestimmung der Gitterkonstante ergab

$$a = 4{\cdot}377 \pm 0{\cdot}003 \text{ Å}.$$

***$BaThO_3$*.** Das Gemisch 2 $BaCO_3 + Th(OH)_4$ wurde in Porzellantiegeln 4 Tage bei 575°, 3 Tage bei 600°, 1 Tag bei 800° und 1 Tag bei 1050° getempert. Die Reaktion ist bei 800° noch nicht eingetreten. Bei 1050° zeigt sich die quantitative Reaktion, da auf dem Diagramm nur noch die Linien des $BaCO_3$ auftreten. Lässt man das Kristallpulver längere Zeit an der Luft liegen, so tritt langsame Zersetzung ein, welche durch weiteres Tempern bei 1050° wieder rückgängig gemacht wird. Die Errechnung der Gitterkonstante ergab

$$a = 4{\cdot}480 \pm 0{\cdot}003 \text{ Å}.$$

***$BaPrO_3$*.** In der Literatur ist bezüglich der Existenz praseodymsaurer Salze nur ein Zitat von W. PRANDTL und K. HUTTNER[1]) zu finden, dass PrO_2 auch mit den stärksten Basen keine Salze bildet.

Das Gemisch 6 $BaCO_3 + Pr_6O_{11}$ wurde in Porzellantiegeln 2 Tage bei 850° und 4 Tage bei 900° getempert. Die Temperatur von 950° darf bei der Darstellung nicht überschritten werden, unter 850° dagegen ist noch keine Reaktion eingetreten. Die Farbe der Pastille nach dem Tempern ist nach OSTWALDS Farbenatlas

(08 / *d*) lg.

Das Röntgendiagramm zeigt ausser den Linien des Pr_6O_{11} die Linien der Perowskitstruktur und zwar in gleicher Anordnung und Intensität, sowie fast gleichem Abstand, wie beim $BaCeO_3$. Das Auftreten der Verbindung darf daher als sichergestellt betrachtet werden. Die Errechnung der Gitterkonstante ergab

$$a = 4{\cdot}354 \pm 0{\cdot}003 \text{ Å}.$$

[1]) PRANDTL, W. und HUTTNER, K., Über die schwarzen Oxyde des Praseodym. Z. anorg. allg. Chem. **149** (1925) 235.

$PbZrO_3$. Das Gemisch $PbCO_3 + ZrO_2$ wurde in Zirkonoxydtiegeln 1 Tag bei 600°, 1 Tag bei 700° und 4 Tage bei 850° getempert. Das erhaltene Produkt war weiss, während die Mischung gelb war. Die Aufnahme zeigte über den Linien der Perowskitstruktur die Linien einer Überstruktur. Die Gitterkonstante beträgt

$$a = 12{\cdot}39 \pm 0{\cdot}01 \text{ Å} = 3 \cdot (4{\cdot}129 \text{ Å}).$$

Die Kantenlänge der Elementarzelle muss also mindestens in einer Richtung verdreifacht werden.

Literatur.

Über Verbindungen mit Perowskitstruktur erschienen folgende Arbeiten:

1. $CaTiO_3$. a) Barth, T., Die Kristallstruktur von Perowskit und verwandten Verbindungen. Norsk geol. Tidsskr. **8** (1925) 201. b) Levi, G. R. und Natta, G., Rend. Accad. Lincei **2** (1925) 1.

2. $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $CaZrO_3$, $CaSnO_3$, $YAlO_3$, $LaAlO_3$, $LaGaO_3$, KJO_3 und $RbJO_3$. Goldschmidt, V. M., Geoch. Vert. Ges. **7**, **8**. Skrifter utgitt av det Norske Videnskaps Akademi i Oslo, I. Matem. Naturvid. Klasse **1926** und **1927**.

3. $NaNbO_3$. a) Barth, T., Die Kristallstruktur von Perowskit und verwandten Verbindungen. Norsk geol. Tidsskr. **8** (1925) 201. b) Quill, L. L., Über die Gitterdimensionen des Niobs, des Tantals und einiger Niobate und Tantalate. Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932) 257.

4. $KNbO_3$. a) Goldschmidt, V. M., Geoch. Vert. Ges. **8**. Skrifter utgitt av det Norske Videnskaps Akademi i Oslo, I. Matem. Naturvid. Klasse **1927**. b) Quill, L. L., siehe unter 3b.

5. $CsJO_3$, $CdTiO_3$ und $SrZrO_3$. Zachariasen, W. H., Untersuchungen über die Kristallstruktur von Sesquioxyden und Verbindungen ABO_3. Skrifter utgitt av det Norske Videnskaps Akademi i Oslo, I. Matem. Naturvid. Klasse **1928**, Nr. 4.

6. $NaTaO_3$, $KTaO_3$. Quill, L. L., siehe unter 3b.

7. $KMgF_3$. van Arkel, A. E., Physica **5** (1925) 162 bis 171.

8. $KZnF_3$, $KNiF_3$. Goldschmidt, V. M., Geoch. Vert. Ges. **8**; siehe 4a.

9. $CsCdCl_3$. Ferrari, A. und Baroni, A., Rend. Accad. Lincei **6** (1927) 418.

10. $CsHgCl_3$. Natta, G., Rend. Accad. Lincei **6** (1927) 1003/8.

11. $CsCdBr_3$. Natta, G. und Passerini, L., Gazz. chim. Ital. **58** (1928) 458.

12. $CdTiO_3$. Posnjak, E. und Barth, T. F. W., Notes on some Structures of the Ilmenite Type. Z. Kristallogr. **88** (1934) 271. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass $CdTiO_3$ oberhalb 1000° bis 1050° im Ilmenittyp kristallisiert. Durch diese Dimorphie des $CdTiO_3$ wird der Grenzwert des Toleranzfaktors für Titanate auf $t = 0{\cdot}85$ festgelegt.

Kurz nach Fertigstellung dieser Arbeit erschien in W. Biltz, „Raumchemie der festen Stoffe"[1]) seitens W. Biltz und K. Meisel, eine anschauliche Darstellung der von V. M. Goldschmidt 1926 beschriebenen Toleranzverhältnisse bei Perowskitstrukturen, unter besonderer Erörterung des Grades der Raumerfüllung.

---

[1]) Leipzig, 1934, S. 320.

Bemerkung zu den Tabellen.

Bei den Aufnahmen Ho. 25, 33, 54, 65 wurde ein Elektronenrohr von H. C. F. Müller mit Kupferantikathode und Nickelfilter verwandt, bei den Aufnahmen Ho. 95, 117, 131, 143, 144 ein Siemens-Reiniger-Veifa-Elektronenrohr mit Kupferantikathode und Lindemann-Fenster. Der Durchmesser der Kameras betrug 57.4 mm, die Stäbchendicke 0.8 mm.

Tabelle 2. Pulveraufnahme $SrTiO_3$. Film Ho. 25.
4 Stunden Belichtungszeit. 23 kV. 21 mA. Eichstoff *Ag*.

Nr.	Int.	$2d$ (mm) Mittel	2φ Eichwert in Grad	2φ korr. in Grad	$\sin^2\varphi$	$(h^2+k^2+l^2)\cdot q$	$h\,k\,l$
1	8	33.65		32.40	07784	2 · 3892	1 1 0
2	4	39.40	38.15				
3	3	41.20		39.97	11681	3 · 3894	1 1 1
4	4	45.55	44.35				
5	7	47.70		46.52	15595	4 · 3899	2 0 0
6	1	53.55		52.41	19500	5 · 3900	2 1 0
7	9	58.95		57.84	23386	6 · 3898	2 1 1
8	5	65.60	64.52				
9	8	69.00		67.95	31230	8 · 3904	2 2 0
10	8	78.50	77.50				
11	5	82.73	Koinz.				
12	5	87.25		86.25	46730	12 · 3894	2 2 2
13	10	96.20		95.20	54532	14 · 3895	3 2 1
14	1—	99.10	zu schwache *Ag*-Linie				
15	4	105.20		104.20	62265	16 · 3892	4 0 0
16	5	111.70	110.66				
17	6	114.75		113.75	70137	18 · 3896	3 3 0
18	5	116.10	115.10				

$\sin^2\varphi = 0.03896\,(h^2+k^2+l^2)$. $a = 3.899 \pm 0.002$ Å.

Tabelle 3. Pulveraufnahme $SrSnO_3$. Film Ho. 33.
4 Stunden Belichtungszeit. 23 kV. 21 mA. Eichstoff *Ag*.

Nr.	Int.	$2d$ (mm) Mittel	2φ Eichwert in Grad	2φ korr. in Grad	$\sin^2\varphi$	$(h^2+k^2+l^2)\cdot q$	$h\,k\,l$
1	6	32.75		31.38	07313	2 · 3656	1 1 0
2	4	39.30	38.15				
3	4	45.50	44.35				
4	4	46.10		44.96	14620	4 · 3654	2 0 0
5	6	57.00		55.88	21954	6 · 3659	2 1 1
6	5	65.65	64.52				
7	5	66.60		65.49	29257	8 · 3657	2 2 0
8	4	75.50		74.40	36554	10 · 3655	3 1 0
9	4	78.60	77.50				
10	10	92.50		91.40	51222	14 · 3659	3 2 1
11	8	109.50		108.37	65758	18 · 3653	3 3 0
12	8	111.80	110.67				

$\sin^2\varphi - 0.03656\,(h^2+k^2+l^2)$. $a = 4.025 \pm 0.002$ Å.

Tabelle 4. Pulveraufnahme $SrZrO_3$. Film Ho. 54.
4 Stunden Belichtungszeit. 30 kV. 20 mA. Eichstoff *TlCl*.

Nr.	Int.	$2d$ (mm) Mittel	2φ Eichwert in Grad	2φ korr. in Grad	$\sin^2\varphi$	$(h^2+k^2+l^2)\cdot q$	hkl
1	6	24·40	23·18				
2	9	32·10		30·87	07082	2 · 3541	110
3	9	34·25	33·01				
4	4	42·00	40·72				
5	8	45·50		44·20	14154	4 · 3539	200
6	6	48·70	47·38				
7	7	54·75	53·39				
8	8	56·30		54·93	21271	6 · 3545	211
9	9	60·35	58·96				
10	6	65·75		64·36	28364	8 · 3543	220
11	8	70·65	69·26				
12	7	74·45		73·06	35431	10 · 3543	310
13	7	75·50	74·13				
14	8	80·30	78·89				
15	4	82·80		81·41	42531	12 · 3544	222
16	4	84·95	83·57				
17	10	91·00		89·61	49660	14 · 3547	321
18	2	94·25	92·84				
19	6	99·00		97·61	56620	16 · 3539	400

$\sin^2\varphi = 0{\cdot}03543\,(h^2+k^2+l^2)$. $a = 4{\cdot}088 \pm 0{\cdot}003$ Å.

Tabelle 5. Pulveraufnahme $SrHfO_3$. Film Ho. 65.
4 Stunden Belichtungszeit. 30 kV. 20 mA. Eichstoff *TlCl*.

Nr.	Int.	$2d$ (mm) Mittel	2φ Eichwert in Grad	2φ korr. in Grad	$\sin^2\varphi$	$(h^2+k^2+l^2)\cdot q$	hkl
1	1	23·20		21·80	03576	1 · 3576	100
2	5	24·60	23·18				
3	9	32·50		31·02	07151	2 · 3575	110
4	10	34·50	33·01				
5	7	46·00		44·49	14324	4 · 3581	200
6	5	48·90	47·38				
7	4	51·50		49·99	17853	5 · 3571	210
8	6	54·90	53·39				
9	9	56·70		55·19	21458	6 · 3576	211
10	7	60·45	58·96				
11	8	66·20		64·69	28624	8 · 3578	220
12	7	70·80	69·26				
13	8	74·90		73·39	35708	10 · 3571	310
14	7	80·40	78·89				
15	5	83·40		81·89	42946	12 · 3579	222

$\sin^2\varphi = 0{\cdot}03576\,(h^2+k^2+l^2)$. $a = 4{\cdot}069 \pm 0{\cdot}003$ Å.

Tabelle 6. Pulveraufnahme $BaZrO_3$. Film Ho. 95.
3·5 Stunden Belichtungszeit. 38 kV. 20 mA. Eichstoff $TlCl$.

Nr.	Int.	$2d$ (mm) Mittel	2φ Eichwert in Grad	2φ korr. in Grad	$\sin^2\varphi$	$(h^2+k^2+l^2)\cdot q$	$h\,k\,l$
1	2	24·20	23·18				
2	10	31·20		30·17	06773	2 · 3387	1 1 0
3	3	34·05	33·01				
4	9	44·30		43·27	13594	4 · 3398	2 0 0
5	2	48·40	47·38				
6	10	54·70		53·67	20378	6 · 3396	2 1 1
7	3	60·00	58·96				
8	8	63·80		62·77	27122	8 · 3390	2 2 0
9	2	70·30	69·26				
10	9	72·30		71·27	33945	10 · 3395	3 1 0
11	5	80·30	Koinz.				
12	10	88·20		87·17	47531	12 · 3395	2 2 2
13	2	96·05		95·02	54375	16 · 3398	4 0 0
14	3	98·50	97·48				

$\sin^2\varphi = 0{\cdot}03395\,(h^2+k^2+l^2)$. $a = 4{\cdot}177 \pm 0{\cdot}003$ Å.

Tabelle 7. Pulveraufnahme $BaCeO_3$. Film Ho. 117.
3 Stunden Belichtungszeit. 38 kV. 20 mA. Eichstoff $TlCl$.

Nr.	Int.	$2d$ (mm) Mittel	2φ Eichwert in Grad	2φ korr. in Grad	$\sin^2\varphi$	$(h^2+k^2+l^2)\cdot q$	$h\,k\,l$
1	8	24·45	23·18				
2	9	30·05		28·77	06172	2 · 3081	1 1 0
3	9	34·30	33·01				
4	7	42·00	40·72				
5	7	42·50		41·19	12373	4 · 3091	2 0 0
6	7	48·70	47·38				
7	8	52·35		51·02	18548	6 · 3091	2 1 1
8	6	54·75	53·39				
9	8	60·30	58·96				
10	7	61·00		59·66	24743	8 · 3094	2 2 0
11	8	68·95		67·60	30946	10 · 3095	3 1 0
12	5	70·60	69·26				
13	6	80·25	78·89				
14	10	83·70		82·35	43344	14 · 3097	3 2 1
15	2	84·90	83·57				
16	9	97·80		96·35	55531	18 · 3085	3 3 0

$\sin^2\varphi = 0{\cdot}03091\,(h^2+k^2+l^2)$. $a = 4{\cdot}377 \pm 0{\cdot}004$ Å.

Tabelle 8. Pulveraufnahme $BaPrO_3$. Film Ho. 143.
2 Stunden Belichtungszeit. 38 kV. 18 mA. Eichstoff *TlCl*.

Nr.	Int.	$2d$ (mm) Mittel	2φ Eichwert in Grad	2φ korr. in Grad	$\sin^2\varphi$	$(h^2+k^2+l^2)\cdot q$	hkl
1	6	24·20	23·18				
2	9	29·95		28·95	06248	2 · 3124	110
3	10	34·00	33·01				
4	7	41·70	40·72				
5	9	42·40		41·40	12494	4 · 3123	200
6	6	48·40	47·38				
7	10	52·30		51·30	18738	6 · 3123	211
8	8	54·40	53·39				
9	10	59·95	58·96				
10	verw.	61·10	Koinz.				
11	9	69·00		68·01	31278	10 · 3128	310
12	5	70·25	69·26				
13	9	80·00	Koinz.				
14	10	83·70		82·77	43707	12 · 3122	222
15	5	84·50	83·57				

$\sin^2\varphi = 0·03124\,(h^2+k^2+l^2)$. $a = 4·354 \pm 0·003$ Å.

Tabelle 9. Pulveraufnahme $BaThO_3$. Film Ho. 131.
3·5 Stunden Belichtungszeit. 38 kV. 18 mA. Eichstoff *TlCl*.

Nr.	Int.	$2d$ (mm) Mittel	2φ Eichwert in Grad	2φ korr. in Grad	$\sin^2\varphi$	$(h^2+k^2+l^2)\cdot q$	hkl
1	9	24·30	23·18				
2	9	29·25		28·13	05906	2 · 2953	110
3	10	34·10	33·01				
4	8	41·30		40·18	11800	4 · 2950	200
5	9	50·90		49·78	17714	6 · 2952	211
6	6	54·50	53·39				
7	7	59·25		58·13	23600	8 · 2950	220
8	9	60·10	59·96				
9	8	66·95		65·83	29528	10 · 2953	310
10	9	80·00	78·89				
11	10	81·10		79·98	41301	14 · 2950	321
12	6	94·70		93·58	53122	18 · 2951	330
13	9	98·60	97·48				
14	5	101·50		100·38	59009	20 · 2950	420

$\sin^2\varphi = 0·02951\,(h^2+k^2+l^2)$. $a = 4·480 \pm 0·002$ Å.

Tabelle 10. Pulveraufnahme $PbZrO_3$. Film Ho. 144.
3 Stunden Belichtungszeit. 38 kV. 18 mA. Eichstoff $TlCl$.

Nr.	Int.	$2d$ (mm) Mittel	2φ Eichwert in Grad	2φ korr. in Grad	$\sin^2\varphi$	$(h^2+k^2+l^2)\cdot q$	$h\,k\,l$
1	5	24·10	23·18				
2	10	31·60		30·62	06972	18 · 387	3 3 0
3	10	34·00	33·01				
4	4	38·80		37·75	10466	27 · 387	3 3 3
5	5	41·80	40·72				
6	7	44·60		43·50	13852	35 · 395	5 3 1
7	6	45·10		44·00	14033	36 · 389	6 0 0
8	6	48·50	47·38				
9	1	50·50		49·37	17441	45 · 387	6 3 0
10	2	53·60		52·47	19541	50 · 390	7 1 0
11	7	54·50	53·39				
12	10	55·60		54·47	20946	54 · 387	6 3 3
13	1	58·30		57·17	22893	59 · 388	7 4 2
14	8	60·10	58·96				
15	9	64·95		63·82	27941	72 · 388	6 6 0
16	1	67·80		66·67	30199	78 · 387	7 5 2
17	1	63·20		62·07	26579	68 · 390	6 4 4
18	2	69·40		68·27	31489	81 · 389	9 0 0
19	4	70·40	69·26				
20	6	73·10		71·97	34524	89 · 388	7 6 2
21	6	73·90		72·77	35189	91 · 386	9 3 1
22	5	75·25	74·13				
23	6	80·00	78·89				
24	6	81·70		80·57	41808	108 · 387	10 2 2
25	2	88·00		86·87	47270	122 · 387	11 1 0
26	10	89·90		88·95	48927	126 · 388	11 2 1
27	1	91·90		90·77	50672	130 · 389	11 3 0
28	1	93·90		92·77	52421	136 · 385	10 6 0
29	1	95·50		94·37	53810	139 · 387	11 3 3
30	1	97·10		95·97	55201	142 · 388	9 6 5
31	1	98·60	97·48				

$\sin^2\varphi = 0{\cdot}003876\,(h^2+k^2+l^2)$. $a = 12{\cdot}390 \pm 0{\cdot}01$ Å. $3 \cdot 4{\cdot}129$ Å.

Tabelle 11. Die Röntgendichten der untersuchten Verbindungen.
Die Dichten wurden berechnet unter Zugrundelegung der Atomgewichte 1934 und der Wasserstoffmasse $m_H = 1{\cdot}65 \cdot 10^{-24}$ g.

Verbindung:	$SrTiO_3$	$SrSnO_3$	$SrZrO_3$	$SrHfO_3$
Röntgendichte:	5·11	6·39	5·48	7·70
Verbindung:	$BaZrO_3$	$BaCeO_3$	$BaThO_3$	$BaPrO_3$
Röntgendichte:	6·26	6·40	7·66	6·52

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. e. h. V. M. Goldschmidt möchte ich für sein dauerndes förderndes Interesse an dieser Arbeit, seinen zahlreichen Anregungen, sowie für seine freundliche Unterstützung beim Beschaffen der seltenen Präparate des ZrO_2 und HfO_2 meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Göttingen, Mineralogisch-photographisches Institut der Universität.

Die Peptisierung der $BaSO_4$-Kristalle.

Von

D. Balarew.

(Eingegangen am 23. 12. 34.)

Das Minimum in der Löslichkeit der Elementarkriställchen mit Kolloidaldimensionen von anisotropen $BaSO_4$-Prismen wurde durch Peptisierung beim Auswaschen mit Wasser aufs neue experimentell bestätigt.

Es wurden anisotrope $BaSO_4$-Prismen dargestellt, die, wie auf Tabelle 1 gezeigt, verunreinigt waren. Die Prismen wurden zuerst bei 700° erhitzt und dann mit Wasser durch Dekantieren am Anfang täglich, dann wöchentlich und endlich monatlich ausgewaschen. Mit dem fortschreitenden Auswaschen der Verunreinigungen peptisieren alle Prismen in der in Tabelle 2 angegebenen Reihenfolge.

Tabelle 1.

Präparat	Verunreinigt durch	Präparat	Verunreinigt durch
1	0·5% Na_2SO_4	5	2% Rb_2SO_4
2	0·8% ,,	6	2·1% Cs_2SO_4
3	1·6% ,,	7	0·9% Li_2SO_4
4	2·5% K_2SO_4	8	2·5% $BaCl_2$

Tabelle 2.

Vor der Ausmessung wurden die Pulver mit der Lösung stark geschüttelt und 14 Stunden lang in Ruhe bei konstanter Temperatur stehen gelassen. Die Zahl der noch nicht gefällten Teilchen wurde vergleichbar aus der allgemeinen Trübung der Lösung — 4 cm von der Oberfläche — bestimmt.

Nach 1 Woche $3 > 6$; bei den anderen keine Peptisierung.
,, 2 Wochen $6 > 1 > 8 > 2 > 3 > 7$; bei 4 und 5 keine Peptisierung.
,, 3 ,, $6 > 8 > 2 > 1 > 3 > 7 > 5 > 4$.
,, 4 ,, $6 > 8 > 3 > 1 > 2 > 7 > 5 > 4$.
,, 24 ,, $6 > 3 > 2 > 8 > 1 > 7 > 4 > 5$.

Wenn man im Kohlrausch schen Apparat Leitfähigkeitswasser einem der in Tabelle 1 angegebenen Präparate hinzufügt, so zeigt

die Messung der Leitfähigkeit, dass schon nach 10 Minuten die Lösung gesättigt ist. Wenn man zu einer der so erhaltenen gesättigten Lösungen verdünnte $BaCl_2$-Lösung hinzufügt, so fällt die erhöhte Leitfähigkeit schnell und nach 10 Minuten stellt sich das Gleichgewicht wieder ein. Die im Laboratorium in der Kälte gefällten $BaSO_4$-Prismen besitzen übrigens eine sehr grosse Auflösungs- und Auskristallisierungsgeschwindigkeit.

Falls die Oberflächenspannung eines Kriställchens mit Kolloiddimensionen gleich der der Makrokristalle wäre, wie man heute allgemein annimmt, müssten nach der Ostwald-Freundlichschen Gleichung die bei der Peptisierung bei meinen Versuchen erhaltenen Teilchen eine etwa 20%ige grössere Löslichkeit besitzen als ein Makrokristall. Bei der so grossen Auflösungs- und Auskristallisierungsgeschwindigkeit der $BaSO_4$-Kristalle müssten im Laufe von höchstens einigen Stunden die von mir untersuchten Kristallsysteme durch molekulare Auflösung und Auskristallisierung in einige ideal gebaute Makrokristalle übergehen. Dieser Vorgang des Verschwindens der kolloiddispersen Kriställchen müsste besonders bei der fortschreitenden Auswaschung eintreten, bei welcher zu erwarten ist, dass die Adsorptionsschichten von fremden Elektrolyten aus der Oberfläche der schwimmenden Teilchen fast vollkommen beseitigt sind. Die Versuche zeigen, dass in Wirklichkeit die aus einem Makrokristall dargestellten Kriställchen mit kolloidalen Dimensionen bei monatelangem Stehenlassen unter Wasser sich nicht auflösen, sondern umgekehrt, dass gleichzeitig mit der Beseitigung der Verunreinigung die Kriställchen sich von dem Verwachsungskonglomerat loslösen und eine Suspension von stabilen schwimmenden Gebilden geben.

Diese meine Ergebnisse stellen übrigens eine neue experimentelle Stützung meiner Behauptung dar, dass sich die Oberflächenspannung in dem Gebiet der kolloidalen Dimensionen vergrössert, da nur bei dieser Zunahme die Stabilität bzw. das Minimum in der Löslichkeit der Kriställchen aus reinen Stoffen mit kolloidalen Dimensionen theoretisch erklärlich ist, wie ich das an anderer Stelle[1]) schon gezeigt habe.

Die in dieser Arbeit angegebenen Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit meiner früher mitgeteilten Beobachtung[2]), dass in

---

[1]) Balarew, D., Z. Kristallogr. (A) **89** (1934) 268. [2]) Balarew, D., Kolloid-Beih. **33** (1931) 279.

der Hitze aus einer mit HCl angesäuerten Mutterlauge ausgefällten $BaSO_4$-Prismen bei 6 Jahre langem Aufbewahren unter Wasser ihren Verwachsungskonglomeratenbau beibehalten und nach einjährigem Auswaschen zu peptisieren beginnen. Noch heute nach 9 Jahren peptisieren diese so lange unter Wasser gehaltenen $BaSO_4$-Massen, wenn man die „alte" Lösung mit frischem Wasser auswechselt, unter Loslösen von Kriställchen, von welchen die kleinsten etwa 0·1 μ sind.

Sofia, Institut für anorganische Chemie der Universität.
